ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 JANVIER 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 2 janvier, de M. **Paul de Peyerimhoff de Fontenelle**, Correspondant pour la Section de Zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Émile Roubaud**.

M. **Roger Brard**, élu Membre de la Section de Géographie et Navigation le 26 novembre 1956 en remplacement de M. *Jean Tilho*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture du décret, en date du 13 décembre 1956, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Détermination des surfaces minima du type* $a(x)+b(y)=c(z)$. Note (*) de M. **Maurice Fréchet**.

Le problème posé dans le titre a été déjà résolu par divers auteurs *dans le cas* où $c(z)\equiv z$.

L'idée de la généralisation actuelle tire son origine du fait que le type $a(x)+b(y)=c(z)$ est une des formes canoniques que nous avons obtenues pour les équations des surfaces « dérivables relativement à une règle de multiplication ».

Introduction. — Nous avons défini ailleurs [1] ce que nous appelons *les surfaces dérivables relativement à une règle de multiplication*. Tout ce qu'il suffit d'en retenir ici, c'est que nous avons, en même temps, déterminé [1] les équa-

tions canoniques de ces surfaces et que l'une d'elles est

$$a(x)+b(y)=c(z) \tag{1}$$

(où aucune des fonctions a, b, c n'est constante).

Comme d'autre part, certains auteurs ont antérieurement déterminé toutes les surfaces minima du type

$$z=a(x)+b(y), \tag{2}$$

il nous a paru intéressant et utile d'étendre leurs recherches aux surfaces minima du type plus général (1), puisque ce type n'est pas seulement une généralisation analytique formelle, mais possède une signification particulière.

Forme générale des solutions. — Nous allons donner la liste des surfaces minima (réelles) du type (1) en considérant comme non distinctes de ces dernières celles qui se déduiraient de notre liste par déplacement, homothétie ou symétrie.

On y constatera ce résultat intéressant en lui-même que les équations des solutions du problème peuvent *toutes s'exprimer* au moyen de *combinaisons algébriques simples* de fonctions *classiques* (*polynomiales*, *exponentielles*, *trigonométriques ou elliptiques*).

On retrouvera dans cette liste des surfaces minima *bien connues*, *mais aussi d'autres surfaces minima* dont certaines, malgré la forme simple de leur équation, ne semblent pas avoir encore été signalées.

Nous avons ordonné la liste par familles, suivant le nombre de paramètres dont elles dépendent (naturellement sans tenir compte des termes θ, ε, ..., qui ne peuvent être égaux qu'à ± 1).

On trouvera *les démonstrations* de ces résultats, réparties dans les deux prochains cahiers des *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo*.

Liste des solutions. — *Avertissement.* — Il sera utile, pour la suite, de désigner d'avance par

$$\tau=\mathrm{E}(\varphi, k^2, \varepsilon, \theta, \theta_1)$$

la *fonction elliptique* de φ, inverse de

$$\varphi=\int\frac{d\tau}{\sqrt{\varepsilon(1+\theta\tau^2)(1+\theta_1 k^2\tau^2)}}$$

où ε, θ, θ_1 sont égaux à ± 1 et où k est un nombre positif tel que $\theta_1 k^2 \neq \theta$.

Surfaces isolées (zéro paramètre) :

$$z=0, \qquad \cos z = e^y \cos x, \qquad \operatorname{ch}^2 z = x^2+y^2,$$
$$\sin z = \operatorname{sh} x \operatorname{sh} y.$$

Surfaces dépendant d'un paramètre :

$$z = h \operatorname{arctg} \frac{y}{x},$$

$$\operatorname{th} z = \operatorname{tg} \frac{x}{\lambda} \operatorname{tg} \frac{y}{\mu} \qquad \text{avec} \quad \lambda\mu \neq 0, \qquad \lambda^2 + \mu^2 = 1;$$

$$\frac{\cos y}{\operatorname{sh} x} = \mathrm{E}\left(\frac{z}{\sqrt{|1 - \theta k^2|}}, k^2, \varepsilon, 1, \theta\right);$$

$$\frac{\operatorname{ch} y}{\cos x} = \mathrm{E}\left(\frac{z}{\sqrt{|1 - \theta k^2|}}, k^2, \varepsilon, -1, -\theta\right)$$

où dans ces deux seconds membres, ε et θ sont égaux à $\neq 1$, $k \pm 0$ et $\theta k^2 \neq 1$.

Surfaces dépendant de deux paramètres :

1° $$\operatorname{arc tg} \mathrm{E}\left(\frac{z}{\sqrt{k_2}}, k_2^2, 1, 1, \theta\right)$$

$$= \operatorname{arc tg} \mathrm{E}\left(\frac{x}{\sqrt{k}}, k^2, 1, 1, \theta\right) + \operatorname{arc tg} \mathrm{E}\left(\frac{y}{\sqrt{k_1}}, k_1^2, 1, 1, \theta\right)$$

où $\theta = \pm 1$, k, k_1, k_2 sont positifs et $\neq 1$ quand $\theta = 1$.
et

$$k_2 = \left|\frac{1 + \theta k k_1}{k + k_1}\right|.$$

2° $$\operatorname{arg th} \mathrm{E}\left(\frac{z}{\sqrt{k_2}}, k_2^2, \varepsilon_2, -1, -\theta\right)$$

$$= \operatorname{arg th} \mathrm{E}\left(\frac{x}{\sqrt{k}}, k^2, \varepsilon, -1, -\theta\right) + \operatorname{arg th} \mathrm{E}\left(\frac{y}{\sqrt{k_1}}, k_1^2, \varepsilon_1, -1, -\theta\right)$$

où ε, ε_1, ε_2, θ sont égaux à ± 1, k, k_1, $k_2 > 0$ et différents de 1 quand $\theta = 1$ et

$$k_2 = \left|\frac{1 + \theta \varepsilon \varepsilon_1 k k_1}{\varepsilon k + \varepsilon_1 k_1}\right|.$$

3° $$\mathrm{E}\left(\frac{x}{\sqrt{1 + k^2}}; k_2, -\theta, -\theta, +\theta\right) \mathrm{E}\left(\frac{y}{\sqrt{1 + k_1^2}}, -\theta_1, -\theta_1, +\theta_1\right)$$

$$= k_2 \mathrm{E}\left(\frac{z}{\sqrt{|1 - k_2^2|}}, k_2^2, \theta_2, -\theta\theta_1, -\theta\theta_1\right)$$

où θ, θ_1, θ_2 sont égaux à ± 1, où k, k_1, k_2 sont positifs,

$$k_2 \neq 1 \qquad \text{et} \qquad k_2 = \frac{1}{k k_1}.$$

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 636.

HYDRAULIQUE. — *Remarque sur la stabilité des chambres d'équilibre ordinaires ou à montage Venturi.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

La même condition de stabilité intervient, en pratique, pour les systèmes oscillants ou apériodiques.

L'étude de la stabilité, compte tenu des hypothèses de linéarisation de Thoma, se ramène à celle de l'équation différentielle suivante, entre grandeurs relatives :

$$\frac{d^2x}{dt'^2} - 2a\frac{dx}{dt'} + bx = 0,$$

avec

$$a = \pi\left(\frac{1}{h_0} - 2p_0\right),$$

$$b = 4\pi^2\left(1 - \frac{2p_0}{h_0}\right).$$

Dans ces expressions, si pour le débit maximum Q_0 et toujours entre grandeurs relatives, p'_0 représente la perte de charge dans le canal d'amenée ou la perte de charge à l'aval de la chambre d'équilibre quand il s'agit d'un canal de fuite, et e_0 la hauteur due à la vitesse au col du Venturi, ou, en l'absence de Venturi, au droit du raccordement de la chambre d'équilibre, on a

$p_0 = p'_0 + e_0$ pour une cheminée placée à l'aval du canal d'amenée,

$p_0 = p'_0 - e_0$ pour une cheminée placée à l'amont du canal de fuite.

Étudions l'équation caractéristique

$$r^2 - 2ar + b = 0.$$

En pratique, on a toujours

$$p_0 < \frac{h_0}{2},$$

et donc

$$b > 0.$$

Le produit des racines est positif : celles-ci ont donc un même signe, celui de leur somme, c'est-à-dire celui de a.

Étudions le discriminant Δ' :

$$\frac{\Delta'}{\pi^2} = a^2 - b = \left(\frac{1}{h_0} - 2p_0\right)^2 - 4\left(1 - \frac{2p_0}{h_0}\right),$$

$$\Delta' = \pi^2\left[\left(\frac{1}{h_0} + 2p_0\right)^2 - 4\right].$$

Dans le cas d'un canal d'amenée, pour lequel $p_0 = p'_0 + e_0$ est positif, on a

toujours

$$\frac{1}{h_0} + 2p_0 > -2.$$

Pour un canal de fuite où $p_0 = p'_0 - e_0$, cette inégalité est également vérifiée, même si p_0 est négatif, car elle s'écrit

$$\frac{1}{h_0} + 2p'_0 > -2 + 2e_0$$

et le premier membre est toujours supérieur au second, dans les applications pratiques, pour lesquelles e_0 reste d'ailleurs inférieur à l'unité.

Δ' sera donc positif ou négatif selon que l'on aura ou non

$$\frac{1}{h_0} + 2p_0 > 2 \qquad \text{ou} \qquad p_0 > 1 - \frac{1}{2h_0}.$$

Premier cas : $p_0 < 1 - (1/2h_0)$. — On tombe sur le cas étudié par Thoma pour les chambres ordinaires et que nous avons examiné en détail pour les chambres à montage Venturi.

Des oscillations s'établissent et leur condition d'amortissement se réduit à

$$a < 0 \qquad \text{ou} \qquad 1 - 2p_0 h_0 < 0$$

ou

$$\text{(A)} \qquad F > F_0 = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0 P_0},$$

avec $P_0 = P'_0 \pm E_0$ suivant qu'il s'agit d'un canal d'amenée ou d'un canal de fuite.

Deuxième cas : $p_0 > 1 - 1/2h_0$, $\Delta' > 0$. — Les racines r' et r'' données par

$$\pi \left\{ \frac{1}{h_0} - 2p_0 \pm \sqrt{\left(\frac{1}{h_0} + 2p_0\right)^2 - 4} \right\}$$

ont le signe de a.

Le déplacement apériodique du plan d'eau s'amplifie indéfiniment pour $a > 0$ et, au contraire tend vers zéro si a est négatif.

On voit donc qu'en pratique la condition de stabilité (A) correspondant à l'amortissement des oscillations dans le cas d'un régime oscillatoire, se confond avec la condition nécessaire pour que le déplacement continu du plan d'eau tende vers zéro dans le cas d'un régime apériodique.

Ce résultat est valable, aussi bien pour les chambres à montage Venturi que pour les chambres ordinaires, compte tenu de la valeur prise par P_0 dans chaque cas.

En particulier, pour une chambre d'équilibre placée à l'amont d'un canal de fuite en charge, si E_0 est supérieur à P'_0, les déplacements du plan d'eau s'amplifient indéfiniment, aussi bien dans la solution apériodique que dans celle des oscillations.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur un nouvel effet radiométrique et son application aux Comètes.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur décrit un nouvel effet dans lequel les faces irradiées du radiomètre libèrent leurs gaz adsorbés. Les queues cométaires paraissent formées d'essaims poussiéreux, chassés par réaction pure des gaz occlus et des composés volatils libérés par les faces insolées.

1. L'application de la pression de radiation aux phénomènes cométaires a, depuis Kepler, donné lieu à de nombreux travaux qui se sont heurtés à de grandes difficultés, par suite de la faiblesse théorique de cet effet et de la grandeur des forces répulsives constatées. Les forces électrostatiques sont inadéquates : les charges électriques des corps célestes ne troublent pas la loi de Newton, par suite de la conductibilité électrique de l'espace due à la présence de charges libres. Les forces électromagnétiques faisant appel au champ héliomagnétique sont inopérantes depuis l'évanouissement du champ de Hale. En dehors du mécanisme électrostatique basé sur la photoionisation des gaz thermiquement libérés par le noyau, que nous avons suggéré en 1933 ([1]), un nouvel effet radiométrique très intense semble apporter une solution mécanique au problème.

2. Étudiant depuis une dizaine d'années les phénomènes radiométriques en vue de l'application de la similitude, de la théorie des gaz et des principes de la thermodynamique, nous avons établi une série de radiomètres à l'échelle linéaire décimale.

Le plus grand a une surface absorbante de 500 cm² et un volume d'une dizaine de litres. Le poids du rotor (400 g) est compensé par une suspension à billes magnétiques et il est capable, exposé au rayonnement solaire, d'entraîner un petit alternateur interne à 600 t/mn. Les plus petits ont quatre surfaces absorbantes (noir de fumée) de 6 cm², une masse du décigramme et un volume d'une centaine de centimètres cubes. Les structures en mica (0,05 mm) aluminié sont montées sur un support en graphite, afin d'être conductrices et équipotentielles, pour prévenir tout effet électrostatique d'origine photoélectrique. Les palettes sont doubles, pour accroître l'isolation thermique. Les cloches sont en silice et les appareils peuvent être étuvés à 300° C dans un vide élevé. La pression du gaz est mesurée par un jauge de Mac Leod, la vapeur de mercure étant piégée. Les gaz rares peuvent être purifiés *in situ* par un four à calcium. L'hydrogène est introduit par un osmo en palladium. L'un des radiomètres peut fonctionner dans un champ électrique interne ou un gaz ionisé par une décharge. Le rayonnement est mesuré par un corps noir, placé dans le vide, dans une enceinte identique en silice. Il a été de l'ordre de la cons-

tante solaire, c'est-à-dire que l'élévation de température des faces absorbantes irradiées est demeurée inférieure à 100° C.

Dans ces conditions, outre l'effet radiométrique normal de Crookes, maximum vers 5 baryes, il a été constaté trois effets aberrants :

1° Une « fatigue » consistant en une baisse de moitié de l'effet radiométrique normal, après quelques minutes d'irradiation;

2° Une rotation inverse dans l'obscurité, persistant quelques minutes après les fortes irradiations;

3° Les rotors, refroidis à l'ambiance dans l'obscurité, sous la pression normale de 5 baryes, donnent un effet radiométrique intense de sens normal, par irradiation sous une pression de 10^{-4} mm de mercure ou moins, pendant plusieurs minutes. La rotation inverse, due à la pression de radiation, est difficile à mettre en évidence et n'apparaît pratiquement pas dans ces expériences.

Ces trois phénomènes s'interprètent par le dégazage thermique et l'adsorption par refroidissement du gaz résiduel. La rotation inverse est analogue à l'effet radiométrique chimique (effet Cantor), mais est due à l'adsorption. C'est un gros effet, qui persiste sous 10^{-4} mm de mercure et du même ordre de grandeur que l'effet normal de Crookes.

L'expérience de Nichols et Hull [2], voulant prouver la répulsion de spores par la pression de radiation, est évidemment due à cet effet de dégazage thermique des granules irradiés. La pression de radiation solaire, qui n'est sur la Terre que de 4.10^{-5} dyne/cm^2, est des milliers de fois plus faible que notre effet.

Elle n'intervient pas dans leur expérience, en accord avec les travaux de P. Tauzin [3] sur la photophorèse.

3. Nos expériences semblent donner une interprétation mécanique simple de l'apparente force répulsive solaire sur les queues cométaires. Si les noyaux cométaires sont des essaims poussiéreux en continuelle fragmentation thermique, ils présentent fréquemment de nouvelles faces à l'insolation. L'analyse des météorites montre une occlusion de l'ordre de 4 cm^3 de gaz normal par centimètre cube de roche. La vitesse de dégazage, en technique du vide usuelle, est de l'ordre de 10^{-4} cm^3 de gaz normal par centimètre carré et par heure à 300° C. Mais, surtout, les différentes classes de roches cosmiques contiennent plusieurs centièmes de composés volatils : sels ammoniacaux, carbonates, eau, halogénures, etc. Les météorites carbonées renferment jusqu'à 15 % de matières charbonneuses hydratées.

Les faces insolées émettant ces gaz sont repoussées par réaction pure, à la manière d'une fusée se propageant dans un vide élevé. Il se produit une ségrégation de l'essaim, les poussières les plus fines étant chassées le plus loin et le plus rapidement. La pression de radiation solaire ne semble être pour rien dans ces phénomènes.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) A. Dauvillier, *Bull. Astr.*, 8, 1933, p. 159.

(2) E. F. Nichols et G. F. Hull, *Astrophys. J.*, 17, 1903, p. 315.

(3) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1070.

M. **Frederick Stratton** adresse en hommage à l'Académie une notice sur *Walter Sydney Adams* (1876-1956), extraite des *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, et une Note intitulée : *Nova Herculis* 1934 : *A suggestion.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Gustave Ribaud** :

Mémorial des sciences physiques. Fascicule LXIII : *Les bases mathématiques de la théorie des processus thermodynamiques irréversibles*, par Kyrille Popoff.

DESIGNATIONS.

MM. **Antoine Lacassagne**, **Louis Bazy** et **François de Gaudart d'Allaines** sont désignés pour représenter l'Académie au **XVIIe Congrès de la Société internationale de Chirurgie** qui aura lieu à Mexico, du 20 au 27 octobre 1957.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Cahiers scientifiques. Fascicule XXIV. *Cours de Géométrie différentielle locale*, par Jean Favard ;

2° *L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques.* Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955. Volume X : *Les isotopes radioactifs et les rayonnements nucléaires en médecine* ;

3° American mathematical Society. *Colloquium publications.* Volume XXXVII. *Structure of Rings*, by Nathan Jacobson ;

4° University of Minesota. Observatory. *A search for faint blue stars.* VII. *The region of Præsepe*, by Willem J. Luyten. VIII. *A systematic galactic survey*, by Willem J. Luyten and Freeman D. Miller. *Binaries with white dwarf components*, by Willem J. Luyten ;

5° *Platinum Metals Review* (Londres). Vol. I, n° 1.

FONCTIONS DE VARIABLES RÉELLES. — *Quelques questions préalables à propos du problème des sélections, en rapport avec celui des fonctions implicites.* Note (*) de M[me] **Giliana Pannoli Massaro**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le problème consiste à trouver des solutions $y = f(x)$, continues, d'une équation $\varphi(x, y) = 0$, x variant dans un ensemble fermé H d'un espace euclidien, y étant réel et $\varphi(x, y)$ continue. Quelques propriétés fondamentales sont indiquées.

1. H étant un ensemble fermé d'un espace topologique S, soit $E(x)$ une fonction multivalente définie en H, dont les valeurs sont des ensembles fermés d'un espace topologique T. Cette fonction est continue (selon Hausdorff) sur H. Il s'agit de trouver une fonction univalente $y = f(x)$ continue en H, telle que $y \in E(x)$ pour tout $x \in H$. Ce problème présente beaucoup d'intérêt en topologie, et il a été récemment étudié sous plusieurs points de vue et sous certaines conditions restrictives opportunément choisies. Il semble aussi avoir des applications d'une certaine importance dans la théorie des transformations linéaires, à en juger par une profonde et puissante recherche que Ernest Michael vient de publier (1). Je crois que ce problème pourrait aussi éclairer la théorie, si difficile, des fonctions implicites au sens moderne, à laquelle de nombreux analystes, parmi les plus insignes, se sont attachés. En effet, sous une forme particulière et simple, notre problème peut être précisé en supposant S euclidien (à un nombre quelconque n de dimensions), T coïncidant avec la droite réelle, et la fonction inconnue $f(x)$ satisfaisant à une *condition initiale* donnée

$$(1) \qquad y_0 = f(x_0) \quad \text{avec} \quad y_0 \in E(x_0) \quad \text{(pour un certain } x_0 \in H\text{)}.$$

Si nous supposons donc qu'une certaine fonction réelle et univalente $z = \varphi(x, y)$, définie et continue dans un domaine (de l'espace euclidien à $n+1$ dimensions S_{n+1}) K contenant l'ensemble fermé $C = \sum_{x \in H} \sum_{y \in E(x)} (x, y)$, s'annule aux point de C, on reconnaît immédiatement que le problème énoncé équivaut à résoudre l'équation $\varphi(x, y) = 0$, en H, avec la condition initiale (1), c'est-à-dire à trouver une fonction continue univalente $y = f(x)$, satisfaisant (1) et telle que l'on ait $\varphi[x, f(x)] = 0$ identiquement en H.

J'indiquerai dans cette Note quelques propriétés que je retiens comme fondamentales, en supposant $E(x)$ également borné et, d'abord (N. 2), H borné et continu (donc C parfait et borné), ensuite (N. 3) plus particulièrement $n = 1$ et H coïncidant avec un intervalle (a, b) de l'axe réel. Je dédierai une prochaine note à quelques constructions et exemples dans ce cas particulier. Mais je crois qu'il conviendrait d'aborder le problème même sous son aspect local, correspondant au point de vue classique de la théorie des fonctions implicites (U. DINI, 1872). J'appellerai, à ce propos, *sélection* (tirée de C) passant par

le *point initial* $P_0 \equiv (x_0, y_0)$, l'ensemble représentatif (en S_{n+1}) d'une fonction univalente $y = f(x)$ satisfaisant à la condition (1), définie et continue aux points $x \in A$ *d'un entourage* (si petit soit-il) de x_0, et telle que $f(x) \in E(x)$ en chacun de ces points. Si une telle sélection existe [n'existe pas], je dirai que le point P_0 est *accessible* [*inaccessible*] (en C).

2. Supposons H *borné* et *continu*. On reconnaît facilement que, si une décomposition de la forme $C = C_1 + C_2$ est possible, C_1 et C_2 étant deux ensembles fermés, avec $C_1 C_2 = \emptyset$, chacun de ces deux ensembles est, comme C, parfait et ayant H par projection orthogonale sur S. Si par exemple $P_0 \in C_1$, on pourra chercher une décomposition analogue $C_1 = C'_1 + C'_2$ (avec C'_1 et C'_2 fermés, $C'_1 C'_2 = \emptyset$, $P_0 \in C'_1$), et encore $C'_1 = C''_1 + C''_2$ (conditions analogues), puis $C''_1 = C'''_1 + C'''_2$ et ainsi de suite. Chacun des ensembles $C_1^{(k)}$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$) est tel que la fonction multivalente $E_k(x)$ formée (pour chaque $x \in H$) par les points $(x, y) \in C_1^{(k)}$ est elle-même continue en H.

Si le procédé de décomposition décrit s'arrête à un certain indice k, posons $\overline{C} = C_1^{(k)}$. Dans le cas contraire (c'est-à-dire si $C_2^{(k)} \neq \emptyset$ pour tout $k \geqq 0$), posons $\overline{C} = \lim\limits_{k \to \infty} C_1^{(k)}$. On reconnaît facilement que $P_0 \in \overline{C}$ et que $\overline{C}$ est *un continu* ayant H par projection orthogonale sur S. On reconnaît même que $\overline{C}$ est la *composante connexe de* P_0 *en* C.

3. Supposons maintenant, de plus, $n = 1$, donc H un intervalle (a, b) de l'axe réel. On peut démontrer, ainsi que nous voulons l'indiquer brièvement, le

Théorème. — *L'ensemble des points inaccessibles (supposé non vide) est dense en soi-même.*

Soit en effet, si possible, $P_0 \equiv (x_0, y_0)$ un point inaccessible isolé. Supposons, pour simplifier les choses, $x_0 = a$ et indiquons par Γ un entourage de P_0 tel que tous les points de $C\Gamma$, différents de P_0, soient accessibles.

Si y_0 était point isolé de $E(a)$, même d'un côté seulement, P_0 serait accessible en vertu d'un théorème démontré par W. L. Strother [2]. Nous supposons donc l'existence de deux suites $\{y'_n\}$, $\{y''_n\}$ ($n = 1, 2, \ldots$) telles que

$$(a, y'_n) \in C\Gamma, \qquad y'_n > y'_{n+1}, \qquad \lim_{n \to \infty} y'_n = y_0 = \lim_{n \to \infty} y''_n, \qquad y''_n < y''_{n+1}, \qquad (a, y''_n) \in C\Gamma.$$

Soient $y = f'_1(x)$, $y = f''_1(x)$ deux sélections passant respectivement par les points initiaux (a, y'_1), (a, y''_1), telles que $f'_1(x) \geqq f''_1(x)$ pour $x \in (a, a + \delta)$ (δ positif suffisamment petit). Il est alors possible de construire deux suites de sélections $y = f'_n(x)$, $y = f''_n(x)$ ($n = 2, 3, \ldots$) telles que $f'_n(a) = y'_n$, $f''_n(a) = y''_n$, que $f''_{n-1}(x) \leqq f''_n(x) \leqq f'_n(x) \leqq f'_{n-1}(x)$ pour tout $x \in (a, a + \delta)$ et que les deux fonctions $f^*(x) = \lim\limits_{n \to \infty} f'_n(x)$, $f^{**}(x) = \lim\limits_{n \to \infty} f''_n(x)$ soient elles-mêmes continues en $(a, a + \delta)$. Ces fonctions définissent deux sélections $y = f^*(x)$, $y = f^{**}(x)$ (éventuellement coïncidentes) passant par P_0 : conclusion absurde.

Soit enfin R un intervalle bidimensionnel contenant C et se projetant

en $H \equiv (a, b)$ sur l'axe des x. Si $Q \equiv (u, v)$ est un point quelconque de $R - C$, un point (au moins) $M \equiv (u, y_0)$ de C existe sur la droite $x = u$, ayant distance minimum de Q. Soit $y_0 < v$ par exemple. M est à la frontière de cette région de $R - C$ qui contient Q. Donc [théorème de Strother (2)] une sélection passe par M, côtoyant inférieurement la dite région. Une telle sélection peut être évidemment prolongée jusqu'à rejoindre les droites $x = a$, $x = b$, ou bien à rejoindre la sélection qui côtoie supérieurement la même région. Tout segment contenu dans l'ensemble $C_a = \sum_{y \in L_a} (a, y)$ appartient évidemment à une même composante connexe (*voir* N. 2). Mais une même composante connexe peut contenir une portion discontinue de C_a. En tout cas, si une région de $R - C$ sépare deux composantes connexes l'une de l'autre, elle rejoint un segment de la droite $x = a$ avec un segment de la droite $x = b$.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) Cf. *Ann. Math.*, 63, 1956, p. 361 et suiv.

(2) Cf. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4, 1953, p. 989.

TOPOLOGIE. — *Sur les applications multivalentes d'un espace topologique dans un espace uniforme et compact.* Note (*) de M. **Giovanni Aquaro**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Certaines applications multivalentes semi-continues sont définies et leur étude est brièvement indiquée; les résultats sont analogues à ceux des fonctions réelles semi-continues.

E et E' étant deux espaces topologiques quelconques (1), toute application de E dans l'ensemble $\mathfrak{C}(E')$ des parties fermées de E' est nommée une *application multivalente* de E dans E'. L'ensemble des applications multivalentes de E dans E' est indiqué par $\mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$. Nous admettons sur $\mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$ la structure d'ensemble ordonné définie comme il suit : si $F \in \mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$, $G \in \mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$, la relation d'ordre $F \leq G$ équivaut à $F(x) \subset G(x)$ pour tout $x \in E$.

Une application $F \in \mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$ est *semi-continue inférieurement* [*supérieurement*] en $x_0 \in E$, si $F(x_0) \subset \liminf_{\mathfrak{V}(x_0)} F(x)$ [si $\limsup_{\mathfrak{V}(x_0)} F(x) \subset F(x_0)$], $\mathfrak{V}(x_0)$ étant le filtre des entourages de x_0 (2). Si F jouit de cette propriété en tout point de E, F est *semi-continue inférieurement* [*supérieurement*] en E. F est *continue* en E, si F est semi-continue en E soit inférieurement, soit supérieurement.

Cela posé, on peut démontrer que :

(A) *Si* $F \in \mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$ *et si* E' *est un espace uniforme et compact, pour que* F *soit semi-continue inférieurement* [*supérieurement*] *en* E *il faut et il suffit que*,

[illegible]

[illegible] Lebesgue.

La proposition suivante est une conséquence de (A) ([3]).

[illegible] *G inférieurement, et si F [illegible] G, alors, quel que soit l'entourage* [illegible] *un entourage V de E tel que*

$$F(x') \subset V'(G(x'')), \text{ quel que soit } (x', x'') \in V.$$

[illegible]
On déduit de (A) l'existence d'un voisinage U de x_0 tel que

$$F(x) \subset W(F(x_0)) \quad \text{et} \quad G(x_0) \subset W(F(x'')) \quad \text{pour tout } (x', x'') \in U \times U.$$

[illegible]
donc $F(x') \subset V'(G(x''))$, si $(x', x'') \in V$.

C. Q. F. D.

Maintenant [illegible]
est la proposition suivante.

[illegible] *dans* $E \times \mathfrak{C}(E')$.

[illegible]

[illegible]
est encore une conséquence de (A).

[illegible]
alors $(F_i)_{i \in I}$ *converge vers F par* $\mathfrak{U}_u(E, \mathfrak{C}(E'))$.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

([1]) Le symbolisme et la terminologie sont de N. Bourbaki et de son école.

([2]) Soient $\mathfrak{F}$ [illegible]

limite supérieure ($\limsup_{\mathfrak{F}} A_\iota$) de la famille est l'ensemble des $y \in E$ tels que, pour chaque voisinage V de y et chaque $F \in \mathfrak{F}$, il existe un $\iota \in F$ pour lequel $A_\iota \cap V \neq \emptyset$.

(3) *Cf.* W. Sierpiński, *Fundam. Math.*, 9, 1926, p. 1-2.

(4) *Topologie Générale*, chap. II, § 2, *exerc.* 7, § 3, *exerc.* 4-5 (Paris, 1951, 11e édit.).

(5) Si I, avec la relation $\leq$, est un ensemble dirigé (" directed set ") selon Moore-Smith, une suite de Moore-Smith $(F_\iota)_{\iota \in I}$ d'élements de $\mathfrak{M}(E, \mathfrak{C}(E'))$ est dite *monotone*, si elle est non décroissante ou non croissante, c'est-à-dire si de $\iota' \in I$, $\iota'' \in I$ et $\iota' \leq \iota''$ on déduit $F_{\iota'} \leq F_{\iota''}$, respectivement $F_{\iota''} \leq F_{\iota'}$.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polyèdres homothétiques.* Note de **M. Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans deux Notes précédentes (1) on a déterminé le nombre de points entiers situés sur la surface d'un polyèdre entier ou à l'intérieur d'un prisme entier. On établit une formule qui, connaissant le nombre de ces points intérieurs à un polyèdre entier quelconque, donne leur nombre pour tout polyèdre entier homothétique.

Définitions. — *Une droite réticulaire* est une droite passant par deux points entiers d'un réseau (et donc par une infinité). Définition analogue d'un *plan réticulaire* à partir de trois points entiers. Nous appellerons *longueur arithmétique* du segment joignant deux points entiers, le nombre d'intervalles qu'y déterminent les points entiers qu'il porte; *distance arithmétique d'un point* M *à une droite réticulaire d*, le nombre d'intervalles que déterminent sur la perpendiculaire abaissée de M sur *d* dans le plan (M, *d*) les parallèles réticulaires à *d*; *distance arithmétique d'un point* M *à un plan réticulaire* P, le nombre d'intervalles que déterminent sur la perpendiculaire abaissée de M sur P les plans réticulaires parallèles à P; *aire arithmétique* d'une région d'un plan réticulaire, son aire quand on prend comme unité la masse du réseau des points entiers du plan. Par longueur arithmétique d'une ligne brisée entière, nous entendons la somme des longueurs arithmétiques de ses côtés; définition analogue pour l'aire arithmétique d'une surface composée de domaines plans.

Comme pour les polygones, nous appellerons *nombre global de points entiers d'un polyèdre*, la somme du nombre des points entiers intérieurs et de la moitié du nombre de points entiers périphériques.

Remarque 1. — On voit facilement qu'*avec les mesures arithmétiques, l'aire d'un parallélogramme ou le volume d'un prisme s'obtiennent encore en multipliant la base par la hauteur.* En introduisant l'aire arithmétique S d'un polyèdre entier de genre k, le nombre de points entiers de sa surface est $\mathcal{E} = S + 2 - 2k$ (Note 9) (2).

Théorème. — *Les nombres globaux* E, E′ *de points entiers de deux polyèdres entiers homothétiques et leurs volumes* V, V′ *sont liés au rapport d'homothétie k par*

$$\frac{E' - V'}{E - V} = |k| \quad (3). \tag{1}$$

On peut supposer $k > 0$, puisque E et V sont invariants pour une symétrie. Comme les polyèdres P, P′ sont entiers, k est une fraction irréductible p'/p. Les longueurs arithmétiques de deux arêtes homologues quelconques sont donc des équimultiples de p et de p'. Par suite il existe un polyèdre entier P_1 dont P et P′ sont homothétiques dans les rapports p et p'. Or si $(E - V)/(E_1 - V_1) = p$, $(E' - V')/(E_1 - V_1) = p'$, (1) en résulte. Il suffit donc de démontrer le théorème pour k entier.

Soient P_1, P_2 deux polyèdres entiers accolés par une nappe polyédrique F pour former un polyèdre P, et P′ un polyèdre entier homothétique de P dans le rapport k, formé par les homothétiques P'_1, P'_2 de P_1, P_2 (F peut être constituée par plusieurs domaines séparés, comme ce serait, par exemple, le cas si P_1, P_2 étaient de genre 0 et P de genre 1). Soit c le nombre de points entiers du contour de F et φ celui des autres points entiers de F, c' et φ' leurs analogues pour la nappe homothétique F′. Supposons que P_1, P'_1 et P_2, P'_2 satisfassent (1). Alors, en désignant par i et $\mathcal{E}$ les nombres de points entiers intérieurs et périphériques de P, on peut écrire avec des notations évidentes

$$[illegible]$$

Mais en tenant compte de $i_1 + i_2 = i - \varphi$, $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E} + 2\varphi + c$ et des relations obtenues en y accentuant les lettres, le dernier rapport devient $[i' + (\mathcal{E}'/2) - V']/[i + (\mathcal{E}/2) - V]$. Les polyèdres composés P et P′ satisfont donc à (1), si les polyèdres composants y satisfont.

Il suffit donc de justifier le théorème pour les tétraèdres, puisque tout polyèdre en est composé. Mais tout tétraèdre entier est composé de tétraèdres T_1 vides et à surface vide aux sommets près. Finalement on est ramené à démontrer la relation (1) pour un tétraèdre T_1 et un tétraèdre entier T_k, qui en est homothétique dans le rapport positif est entier k.

La relation $[i_k + (\mathcal{E}_k/2) - V_k]/[i_1 + (\mathcal{E}_1/2) - V_1] = k$ étant manifestement satisfaite pour $k = 1$, il faut prouver que si elle est vraie pour k, elle l'est aussi pour $k + 1$. Une face quelconque de T_1 étant un triangle entier absolument vide, son aire arithmétique est 1/2. Si n est la mesure *arithmétique* des hauteurs de T_1, $V_1 = n/6$. D'autre part

$$i_1 = 0, \qquad \mathcal{E}_1 = 4, \qquad V_k = k^3 V_1 = \frac{nk^3}{6}, \qquad \mathcal{E}_k = S - 2 = 2k^2 - 2,$$

en sorte que la relation initiale prend la forme

$$[illegible]$$

qui sera satisfaite aussi pour $k+1$, si

$$(2) \qquad i_{k+1} - i_k = \frac{nk(k+1)}{2} - 2k + 1.$$

Soient ABCD, A′B′C′D, A″B″C″D la pyramide T_1 et ses homothétiques T_k, T_{k+1}. $i_{k+1} - i_k$ est le nombre de points entiers intérieurs soit au triangle A′B′C′, soit au tronc de pyramide A″B″C″A′B′C′, que nous décomposons en un tétraèdre entier A‴B‴C‴A′ égal à T_1 et en deux prismes entiers A′B′C′C‴MC″ et A′B‴C‴B′B″M, en menant par A′ le plan parallèle à BCD et par A′B′ le plan parallèle à CD. Soient i, j, α, β les nombres de points entiers intérieurs respectivement aux deux prismes, au triangle A′B′C′ (dont les trois côtés ont la même longueur arithmétique k) et au parallélogramme A′B′MC‴. Comme le tétraèdre A‴B‴C‴A′ est vide ainsi que la face B‴C‴A′

$$(3) \qquad i_{k+1} - i_k = i + j + \alpha + \beta$$

La formule $i + (p/2) = S + 1$ (Note 5, théorème 1) appliquée à A′B′C′ donne $\alpha = (k^2/2) - (3k/2) + 1$. En vertu de $i = V - (\mathcal{E}/2) + (1 + l) + (c/2)$ (Note 10, théorème 4), appliquée aux deux prismes en tenant compte de $\mathcal{E} = S + 2$ (remarque 1) et en notant que [d'après $i + (p/2) = S + 1$] l'aire arithmétique du parallélogramme A′B′MC‴ est $\beta + k$,

$$i = \frac{k^2 n}{2} - \frac{2\frac{k^2}{2} + 2k + (\beta + k) + 2}{2} + 1 + \frac{3k}{2} = \frac{nk^2}{2} - \frac{k^2}{2} - \frac{\beta}{2},$$

$$j = \frac{kn}{2} - \frac{2\frac{1}{2} + 2k + (\beta + k) + 2}{2} + k + \frac{3}{2} = \frac{kn}{2} - \frac{k}{2} - \frac{\beta}{2}.$$

La relation (3) est donc équivalente à (2).

Remarque 2. — La formule (1) est établie pour un polyèdre de genre quelconque. *Si le polyèdre entier* P *est de genre zéro* et d'aire arithmétique S, $\mathcal{E} = S + 2$. En désignant par Δ son excès volumétrique $E - V$, on voit par (1) que le nombre de points entiers intérieurs à un polyèdre P′ entier homothétique est donné en fonction du rapport positif k par

$$i' = Vk^3 - \frac{S}{2}k^2 + \Delta k - 1 \quad [4].$$

Remarque 3. — La démonstration du théorème suppose que la surface du polyèdre n'ait pas de point double, comme ce serait par exemple le cas s'il avait la forme d'un anneau fermé par un sommet M ou une arête a. (1) s'applique encore dans ce cas, à condition de *compter chaque point entier double* (en M ou sur a) *pour deux points périphériques.*

(1) Notes 9 et 10, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2217 et 243, 1956, p. 347.

(2) Dans la Note 9 il faut lire : 1° dans cette formule et sa démonstration $2k$ au lieu de k; 2° dans la formule du théorème $2\ D^2(\alpha, \beta)\ (\beta, \gamma)\ (\gamma, S)$ ou $(a, b)\ (b, c)\ (c, a)/D^2$ au lieu de D^2.

(3) Plus brièvement nous dirons : *L'excès volumétrique est multiplié par le rapport d'homothétie* (pris en valeur absolue). Cet excès E — V peut aussi être négatif.

(4) i' est aussi le nombre de points entiers ou $1/k$ — entiers intérieurs à P.

AÉRODYNAMIQUE DES TURBOMACHINES. — *Effet d'un redresseur sur les caractéristiques d'une roue axiale en régime de décollement tournant.* Note (*) de MM. **André Jaumotte** et **Simon Goldstein**, transmise par M. Frans van den Dungen.

L'étude de l'influence d'une grille fixe d'aubages redresseurs a été effectuée sur un rotor dont les caractéristiques de fonctionnement isolé ont fait l'objet d'une Note antérieure (1).

Pour cette roue, le décollement tournant apparaît brusquement (discontinuité des caractéristiques) et s'étend de la base au sommet des aubes. La zone décollée reste unique dans toute l'étendue du régime avec décollement tournant.

La figure donne, en coefficients sans dimensions, les caractéristiques globales du même rotor avec et sans redresseur ou diffuseur.

On a porté, en fonction du coefficient de débit Φ, le coefficient de pression Ψ, le rapport K de la vitesse angulaire absolue de propagation du décrochage tournant à la vitesse angulaire de la machine, l'extension relative ν de la zone décrochée. Les coefficients Φ et Ψ ont été définis dans la Note antérieure consacrée au rotor isolé (1).

On distingue, pour le rotor avec diffuseur comme pour la roue isolée, trois zones de fonctionnement :

a. le fonctionnement normal (zone de droite) ;

b. le régime avec décollement tournant ;

c. la zone des faibles débits où l'expérience a révélé un courant de retour vers le sommet des aubes et un régime avec décollement tournant dans la partie où l'écoulement n'est pas inversé.

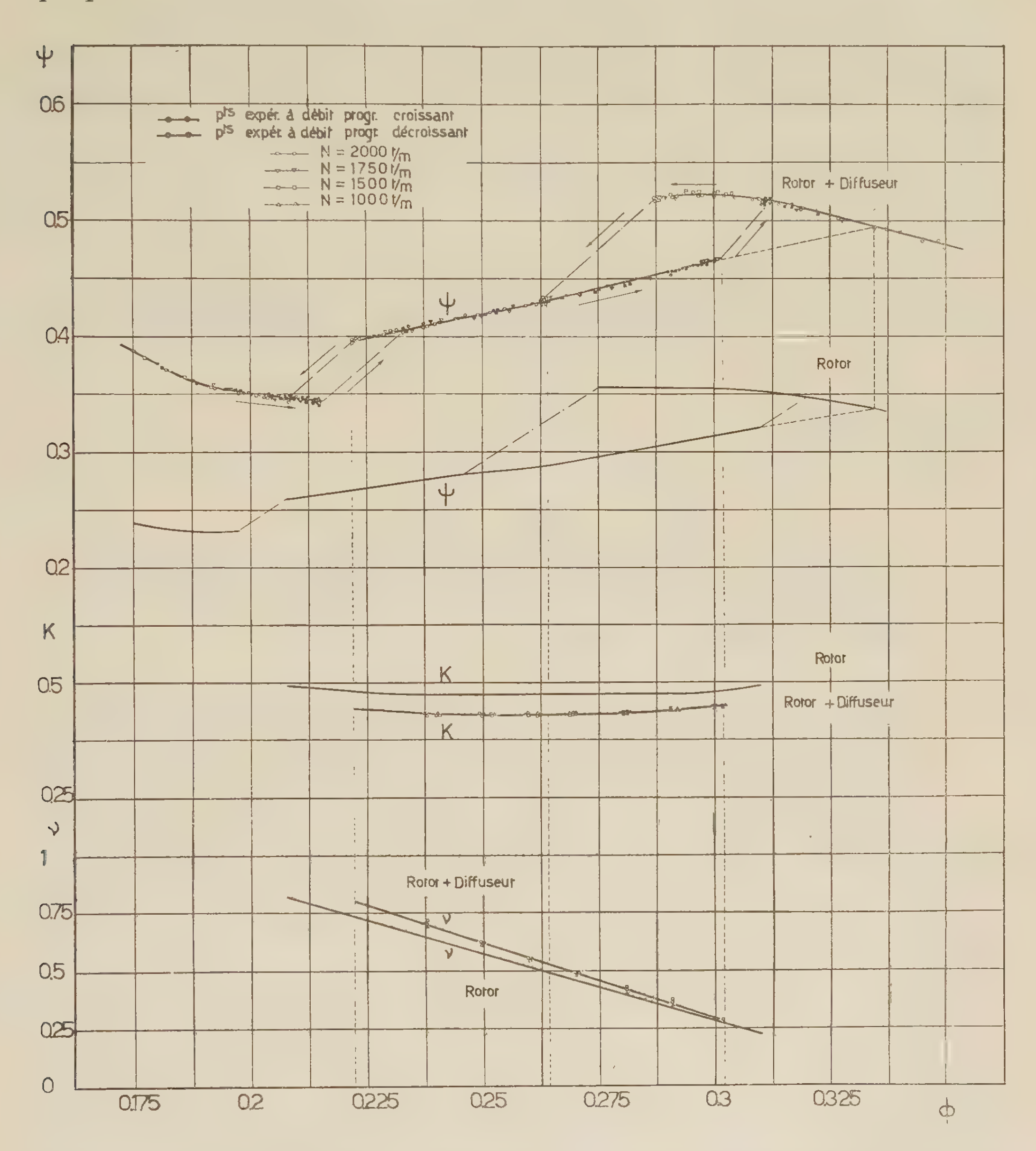
On fait les constatations suivantes relatives au régime avec décollement tournant :

1° *Les lois classiques de similitude sont vérifiées, en régime avec décollement tournant, pour le rotor avec redresseur comme pour la roue isolée ;*

2° *Le rapport K de la vitesse absolue de propagation du décrochage tournant à la vitesse de rotation de la machine est indépendant de la vitesse et du point de fonctionnement*, comme pour la roue isolée, *mais sa valeur est diminuée.*

3° *L'extension relative ν de la zone décrochée est peu influencée par le redresseur.*

Elle reste une fonction linéaire décroissante du coefficient de débit. Pour une valeur donnée de Φ, elle est légèrement plus élevée pour le rotor avec diffuseur que pour la roue isolée.



4° On sait que le point de fonctionnement pour lequel l'incidence atteint la valeur maximum admissible sans décollement est obtenu en prolongeant la caractéristique $\Psi = f(\Phi)$ de la zone avec décollement tournant jusqu'à sa rencontre avec la caractéristique normale.

On constate que *cette incidence limite correspond à la même valeur du coefficient de débit pour le rotor avec redresseur et pour la roue isolée.*

Il en résulte que la valeur $\hat{\Psi}'_s$ du coefficient de pression statique Ψ'_s au point d'incidence limite est la même pour le rotor avec et sans redresseur. Une relation de la forme $K = f(\hat{\Psi}'_s)$, qui selon certains auteurs lie K et $\hat{\Psi}'_s$, ne permet donc pas d'expliquer la diminution observée de la valeur du rapport K.

2° Bien que le point de rencontre de la caractéristique $\Psi' = f(\Phi)$ dans la zone avec décollement tournant et de la caractéristique normale corresponde à une seule valeur de Φ, *l'apparition et la disparition du décollement tournant ne se produisent pas aux mêmes coefficients de débit suivant que le rotor est isolé ou suivi d'un redresseur.*

L'adjonction du diffuseur diminue la largeur de la zone d'hystérésis. A la limite du côté des faibles débits, une zone d'hystérésis est apparue qui n'existait pas pour la roue isolée. Cette dernière particularité semble cependant secondaire et elle pourrait être spécifique de la machine étudiée.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2014.

ASTROPHYSIQUE. — *Propriétés photométriques des contrées désertiques sur la planète Mars.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Détermination du facteur de diffusion des régions claires martiennes en fonction de la longueur d'onde, l'angle de phase et l'inclinaison. Le sol martien paraît granuleux, peu accidenté, probablement couvert d'oxydes de fer hydratés.

Les procédés de mesure photométrique avec polariscope à franges (1), (2) m'ont permis de mesurer l'éclat des différentes régions de la surface de Mars et de déterminer ses variations avec la longueur d'onde, l'angle de phase et l'inclinaison de la surface. Les observations ont été poursuivies aux Observatoires du Pic du Midi et de Meudon depuis 1950.

Je décrirai ultérieurement les propriétés photométriques des taches sombres.

Lumière globale de Mars. — 22 comparaisons photoélectriques des magnitudes de Mars et de α *Virginis*, π, δ et β *Scorpii*, effectuées en 1952 en lumière jaune (filtre Wratten 12 et cellule 931 A) montrent des variations périodiques de la magnitude m de Mars en fonction de la longitude ω du méridien passant par le centre du disque (*fig.* 1). Ces variations résultent du défilé des taches sombres sur la surface martienne. (La calotte Nord, très exiguë, n'affectait pas sensiblement les mesures en 1952.) Les mesures corrigées de cette influence et réduites à la distance 1,524 U.A. du Soleil et 0,524 U.A. de la Terre expriment sur la figure 2 la variation de la magnitude moyenne avec l'angle de phase V.

Le *coefficient de phase* est 0,0145 mag/degré. En prenant pour α Virginis $m = 1,21$ la *magnitude moyenne* à l'opposition moyenne en lumière jaune en 1952 est — 1,88. L'*albedo de Russell-Bond* est 0,235 ([3]).

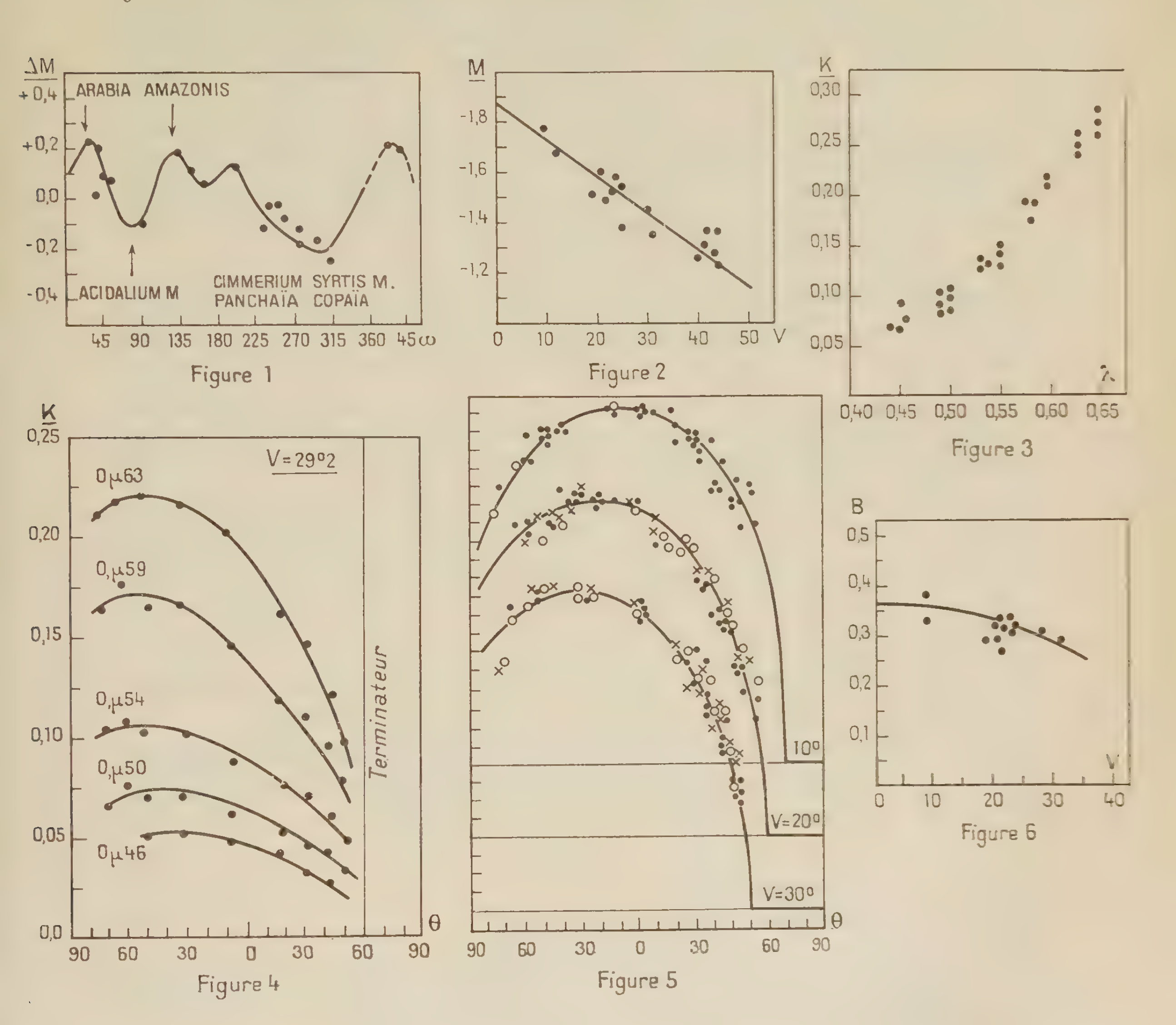


Figure 1

Figure 2

Figure 3

Figure 4

Figure 5

Figure 6

Régions claires. — En supposant le globe de Mars privé de ses taches sombres et recouvert seulement par les régions désertiques ocrées, la magnitude serait en lumière jaune à l'opposition moyenne — 2,12. La *luminance* serait pour l'ensemble du disque, sans l'absorption atmosphérique terrestre, 0,28 stilb.

La figure 3 donne le *facteur de diffusion* K des taches claires au centre du disque, à l'opposition exacte, en fonction de la longueur d'onde.

La figure 4 donne ce facteur pour la grande contrée claire Amazonis, en fonction de la distance θ au centre du disque, à l'équateur, pour cinq longueurs

d'onde, mais [illegible] de phase [illegible] l'atmosphère de Mars est particulièrement pauvre [illegible] diffusantes ou polarisantes.

La figure 1 montre la variation de [illegible] en fonction de [illegible] pour trois valeurs de l'angle de vision (les courbes sont respectivement [illegible]). Certaines [illegible] ont été [illegible] à l'objet global de Mars [illegible]. Les mesures [illegible] ont été ajustées et complétées par [illegible] sur les clichés photographiques [illegible]. Les trois courbes, [illegible] diffèrent de celles que [illegible] (loi de Lambert). Les maxima correspondent aux points ayant le Soleil au zénith.

La figure 2 donne pour ce point [illegible] la luminance en fonction de l'angle de phase V [illegible] du Soleil. La variation semble [illegible].

Interprétation. — Les mesures de luminance permettent de préciser par analogie [illegible] qui recouvrent la plus grande partie de la surface de Mars.

Sur les [illegible] une grande partie de la lumière est renvoyée par la surface avec répartition spatiale isotrope (loi de Lambert); une autre partie provient de l'intérieur de la matière, après réfraction, réflexion, diffusion, [illegible] ; elle obéit [illegible]

[illegible] la similitude des courbes de la figure 1 [illegible]

Le facteur de diffusion [illegible] sont semblables à ceux [illegible] par la poussière, [illegible] Mars [illegible] déjà indiquée par les mesures de polarisation (6).

(1) [illegible]

(2) [illegible] *Comptes rendus*, [illegible]

(3) [illegible] *Comptes rendus*, [illegible]

(4) [illegible]

(5) Huit clichés ont été fournis par M. Camichel.

(6) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. [illegible] et *Thèse de Doctorat*.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Détermination du volume critique d'un réacteur sphérique.* Note (*) de MM. Gérard Bouquet, [illegible], [illegible], René Loutfoullah, Paul [illegible] et Aimé [illegible], présentée par M. Francis Perrin.

On se propose de résoudre l'équation intégrale donnant les conditions critiques d'une sphère de matière fissile entourée d'un réflecteur à l'aide d'une méthode matricielle utilisant des probabilités de passage de couche à couche. [illegible]

Il s'agit d'étudier le régime critique d'un système multiplicateur sphérique entouré d'un réflecteur également sphérique. Les hypothèses faites sont : l'isotropie des phénomènes élémentaires (fission, diffusion), la monocinétisme des neutrons.

Dans ces conditions matière fissile et réflecteur sont caractérisés par deux grandeurs : Σ_m et Σ_r les sections efficaces (s. e.) totales pour la matière fissile et le réflecteur, τ_m et τ_r le nombre moyen des neutrons émis par collision dans la matière fissible et le réflecteur. On a

$$(1)\qquad \tau_{m,r} = \frac{\nu_{m,r}\Sigma_{f\,m,r} + \Sigma_{d\,m,r}}{\Sigma_{m,r}} \qquad \text{avec} \quad \Sigma_{m,r} = \Sigma_{f\,m,r} + \Sigma_{d\,m,r} + \Sigma_{c\,m,r}$$

(Σ_f, Σ_d et Σ_c s. e. macroscopiques de fission, de diffusion et de capture; ν nombre moyen de neutrons émis par fission).

$\Sigma(\vec r)$ et $\tau(\vec r)$ désignant des fonctions égales à Σ_m et τ_m dans la matière fissile et Σ_r et τ_r dans le réflecteur on est alors ramené à résoudre l'équation intégrale (¹) :

$$(2)\qquad \psi(\vec r) = \int \tau(\vec r_1)\, D(\vec r_1, \vec r)\, \psi(\vec r_1)\, dv_1$$

avec

$$(3)\qquad D(\vec r_1, \vec r) = \frac{\Sigma(\vec r)\exp\left[-\int_{M_1M} \Sigma(\vec \xi)\, d\xi\right]}{4\pi |\vec r - \vec r_1|^2} \qquad (\vec\xi \text{ point courant du segment } \overline{M_1M}).$$

$D(\vec r_1, \vec r)\, dv$ donne la probabilité pour un neutron issu de $\vec r_1$ de subir son prochain choc dans l'élément de volume dv entourant le point M.

$\psi(\vec r)$ désigne la densité de neutrons naissant au point $\vec r$ (dv_1 l'élément de volume entourant le point M_1 défini par $\vec r_1$). On emploie pour résoudre (2) une méthode matricielle. On divise le volume de la pile en n couches concentriques de rayons $0, r_1, r_2, \ldots, r_k = a, \ldots, r_n = b$ (a et b sont les rayons des sphères matière fissile et réflecteur). La $i^{\text{ème}}$ couche Z_i est comprise entre les rayons r_{i-1}

[illegible] point $\rho_i = (r_{i-1} + r_i)/2$ et l'on calcule alors la probabilité [illegible] de la couche i [illegible] dans la couche j. Cette probabilité d_{ij} vaut

$$d_{ij} = \int [illegible] \, \mathrm{D}(\rho_i, r) \, dr.$$

Pour obtenir les d_{ij} on calcule la probabilité P_j pour un neutron né au [illegible]

[illegible]

La probabilité [illegible]

[illegible]

[illegible] ainsi que la forme de P sont données par le tableau suivant :

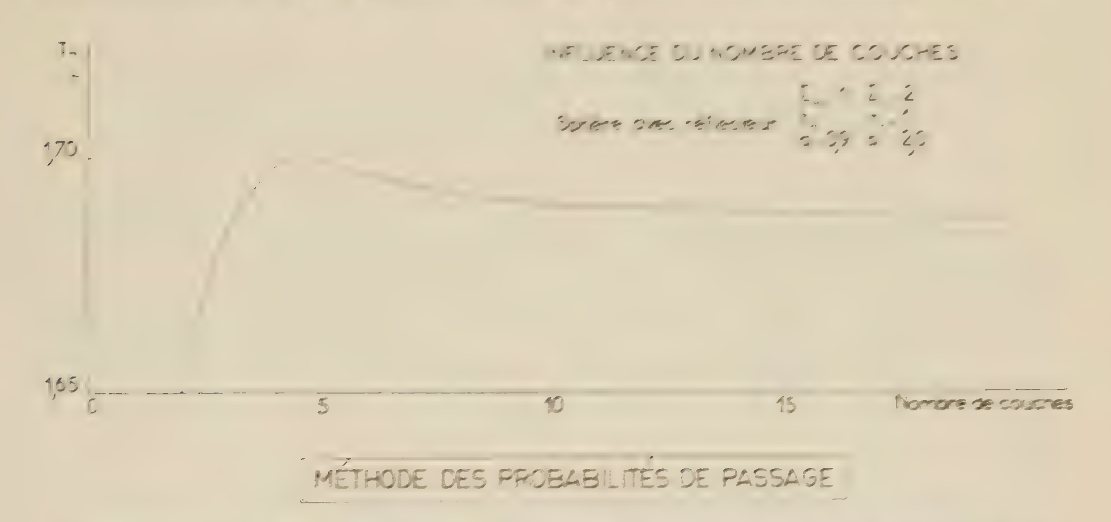
		α.	β.	γ.	A.	B.
1° $r < r_0 < a$: $\mathrm{P} = \mathrm{I}_1 - \mathrm{I}_2$	Contrib. de I_1	$-\Sigma_m$	Σ_m	0	$\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$	1
	» I_2	Σ_m	$-\Sigma_m$	0	$\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$	1
$r_0 < r < a$: $\mathrm{P} = 1 - \mathrm{I}_1$	» I_1	$-\Sigma_m$	$-\Sigma_m$	0	-1	1
2° $r < a < r_0$: $\mathrm{P} = \mathrm{I}_1 - \mathrm{I}_2$	» I_1	$-\Sigma_c$	Σ_m	$\Sigma_c - \Sigma_m$	$\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$	1
	» I_2	$-\Sigma_c$	$-\Sigma_m$	$\Sigma_c - \Sigma_m$	$\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$	1
[illegible] $< a < r$: $\mathrm{P} = 1 - \mathrm{I}_1$	» I_1	$-\Sigma_m$	$-\Sigma_c$	$\Sigma_c - \Sigma_m$	-1	1
3° $a < r < r_0$: $\mathrm{P} = \mathrm{I}_1 - \mathrm{I}_2 - \mathrm{I}_3$	» I_1	$-\Sigma_c$	Σ_c	0	$\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$	1
	» I_2	$-\Sigma_c$	$-\Sigma_c$	0	$\sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}}$	$\sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}$
	» I_3	$-\Sigma_c$	$-\Sigma_c$	$2(\Sigma_c - \Sigma_m)$	$\sqrt{1 - \frac{a^2}{r_0^2}}$	1
4° [illegible]	» I_1	$-\Sigma_c$	$-\Sigma_c$	0	-1	$\sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}$
	» I_2	$-\Sigma_c$	$-\Sigma_c$	$2(\Sigma_c - \Sigma_m)$	$\sqrt{1 - \frac{a^2}{r_0^2}}$	1

Si $\Sigma_c = \Sigma_m$ [illegible] peuvent être explicitées. Sinon on les obtient [illegible]

les couches 1, 2, ..., i et τ_i donne le nombre moyen de neutrons par choc dans la couche i. Par conséquent pour $i = 1, 2, \ldots, k$ $\tau_i = \tau_m$ et pour $i = k+1, \ldots, n$, $\tau_i = \tau_r$. Dans ces conditions (2) se ramène à l'équation matricielle

$$\Psi_j = \tau_j \sum_i d_{ij} \Psi_i. \tag{7}$$

Selon que la matrice α d'élément $\alpha_{ij} = \tau_i d_{ij}$ aura sa valeur propre fondamentale supérieure ou inférieure à 1 le système sera sur ou sous critique. La détermination de la plus grande valeur propre s'obtient aisément par itération.



L'approximation dans ce calcul consiste à rassembler tous les neutrons naissant dans une couche au point central de cette couche. Elle est d'autant plus légitime que l'épaisseur de la couche est plus faible. On a étudié la convergence de cette méthode en fonction du nombre de couches dans le problème suivant (²). Recherche du τ_m rendant critique le système :

Matière fissible :

$$\Sigma_m = 1; \qquad a = 0,9$$

(le libre parcours moyen dans la matière fissible est pris égal à 1).

Réflecteur :

$$\Sigma_r = 2; \qquad b = 2,9; \qquad \tau_r = 1.$$

On divise la matière fissible en p couches d'égale épaisseur, de même que le réflecteur (les épaisseurs sont alors différentes dans la matière fissible et le réflecteur). On trouve comme τ_m critique en fonction de $n = 2p$ les valeurs suivantes (*fig.*) :

n	2.	4.	6.	8.	10.	14.	20.
τ_m	1,6494	1,6971	1,6954	1,6917	1,6899	1,6876	1,6871

On pourra donc prendre

$$\boxed{\tau_m \text{ critique} = 1,687.}$$

La méthode des harmoniques sphériques limitée à l'approximation P_3 avait donné 1,65; la méthode de Serber et Wilson 1,67.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) R. E. Marshak, H. Brooks et H. Hurwitz, *Nucleonics*, juin 1949, p. 46.

(2) Destiné uniquement à illustrer la méthode dans le cas délicat des libres parcours moyens inégaux et des milieux fortement multiplicatifs.

RELATIVITÉ. — *Sur les conditions d'existence de la solution de* $g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = 0$.

Note de M. S. Kichenassamy, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose de comparer les conditions d'existence de la solution de $g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = 0$, telles qu'elles sont données par M.-A. Tonnelat et V. Hlavatý. On trouve que la solution de M.-A. Tonnelat est moins restrictive que celle de V. Hlavatý.

On sait que la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger introduit entre le tenseur fondamental réel $g_{\mu\nu}(=\gamma_{\mu\nu}+\varphi_{\mu\nu})$ et la connexion affine $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ une relation du type

$$g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = \partial_\rho g_{\mu\nu} - g_{\sigma\nu}\Delta^{\sigma}_{\mu\rho} - g_{\mu\sigma}\Delta^{\sigma}_{\rho\nu} = 0. \tag{1}$$

1. La solution générale $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ de (1) a été obtenue algébriquement par M.-A. Tonnelat (1). Elle est déterminée d'une manière unique (2) :

a. dans le cas général ($\varphi \neq 0$), par

$$g \neq 0, \tag{2a}$$

$$\left(2 - \frac{g}{\gamma} + \frac{6\varphi}{\gamma}\right)^2 - \frac{4\varphi}{\gamma}\left(3 - \frac{g}{\gamma} + \frac{\varphi}{\gamma}\right)^2 \neq 0; \tag{2b}$$

b. dans le cas où $\varphi = 0$, par

$$g \neq 2\gamma. \tag{3}$$

Les conditions (2) et (3) sont aussi celles qui assurent l'existence de la solution $g^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = 0$, calculée directement par S. Mavridès (3).

2. V. Hlavatý a ultérieurement résolu (1) en rapportant cette équation à un repère non holonome. Il a déterminé les conditions d'existence de la solution par deux méthodes successives (4), (5). Ce sont les suivantes :

a. dans le cas général :

$$g \neq 0; \tag{4a}$$

b. dans le cas où $\varphi = 0$;

$$g \neq 2\gamma. \tag{3}$$

Il semble que la solution de M.-A. Tonnelat soit plus restrictive que celle de V. Hlavatý, dans le cas général. Nous nous proposons de montrer qu'il n'en est rien.

3. Explicitons la condition (2 b). Elle devient

$$(2\,b') \qquad \frac{g}{\gamma} \neq \mu$$

où μ est racine du trinome

$$(1-4k)\mu^2 - 4(1-3k-2k^2)\mu + 4(1-3k+3k^2-k^3) = 0$$

et

$$k = \frac{\varphi}{\gamma},$$

c'est-à-dire

$$(5) \qquad \mu = \frac{2}{1-4k}\left[1-3k-2k^2 \pm (5k-1)\sqrt{k}\right].$$

D'après (5) :

a. si $k=0$, (2 b') coïncide avec (3);

b. si $k<0$, μ étant imaginaire et g/γ réel, (2 b') est automatiquement vérifié; par suite, la solution de M.-A. Tonnelat n'est pas plus restrictive que celle de V. Hlavatý;

c. si $k>0$, μ est réel; la condition (2 b) est plus restrictive que (2 a).

Il est clair que k est du même signe que γ, φ étant nécessairement non négatif.

4. On reconnaît alors que le cas général de V. Hlavatý correspond au cas où k est négatif, puisque par hypothèse, $\gamma_{\mu\nu}$ est, dans tous ses travaux de signature hyperbolique normale (— — — +). Nous allons maintenant montrer que cette hypothèse intervient essentiellement dans la construction de sa solution.

a. D'après ([4]), V. Hlavatý rapporte (1) à un repère orthonormé et non holonome, les vecteurs de base U^i_λ ($i=$ I, II, III, IV) étant déterminés par les $g_{\mu\nu}$. On a en particulier :

$$g_{\mu\nu} = g_{ij}\,U^i_\mu U^j_\nu,$$

où

$$(6) \qquad \gamma_{ij} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

et φ_{ij} a des valeurs différentes qu'il nous importe peu de connaître pour la suite, suivant que k et $D = [(1/2)\,\gamma^{\mu\rho}\gamma^{\nu\sigma}\varphi_{\mu\nu}\varphi_{\rho\sigma}]^2 - 4k$ sont nuls ou non.

Comme l'on s'en rend compte aisément, la forme (6) de γ_{ij} utilisé comme métrique permet la décomposition du système d'équations initial en un nombre de systèmes plus faciles à manier.

b. D'après ([5]), V. Hlavatý définit le repère non holonome d'une manière différente et utilise pour γ_{ij} la forme

$$(6') \qquad \gamma_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

mais garde l'hypothèse d'une signature hyperbolique pour $\gamma_{\mu\nu}$. Celle-ci est en effet nécessaire pour rendre positif D qui apparaît également comme le discriminant de l'équation

$$(7) \qquad \lambda^4 + \frac{1}{2}(\gamma^{\mu\rho}\gamma^{\nu\sigma}\varphi_{\mu\nu}\varphi_{\rho\sigma})\lambda^2 + k = 0.$$

C'est une combinaison des racines de (7) qui ne doit pas s'annuler, à savoir

$$\lambda_{ijk} = 1 + \lambda_i\lambda_j + \lambda_j\lambda_k + \lambda_k\lambda_i \qquad (i, j, k = 1, 2, 3, 4)$$

pour que la solution de (1) existe [quand les racines de (7) existent, $\lambda_{ijk} \neq 0$ est automatiquement satisfait si $g \neq 0$].

Remarque. — Les racines λ_i de (7) intervenant également dans la construction des vecteurs de base du repère orthonormé dans le cas (4*a*), on voit que la solution de V. Hlavatý pour qu'elle existe, nécessite toujours $D \geq 0$ ou $\gamma < 0$.

En résumé, les conditions d'existence de la solution de (1) sont :

1° dans le cas où $\varphi = 0$, d'après M.-A. Tonnelat et V. Hlavatý :

$$g \neq 2\gamma;$$

2° dans le cas général :

a. d'après V. Hlavatý :

$$g \neq 0 \quad \text{et} \quad k < 0;$$

b. d'après M.-A. Tonnelat :

si $k < 0$: $g \neq 0$;

si $k > 0$: $g \neq 0$ et $\frac{g}{\gamma} \neq \frac{2}{1-4k}\left[1 - 3k - 2k^2 \pm (5k-1)\sqrt{k}\right]$.

On voit que la solution de M.-A. Tonnelat est plus générale que celle de Hlavatý, puisqu'elle permet d'attribuer à k des valeurs positives.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 182; *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81.
([2]) *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 21.
([3]) *Nuov. Cim.*, 10, n° 2, 1955, p. 1141.
([4]) *J. Rat. Mech.*, Anal., 2, 1953, p. 1; V. Hlavatý et A. W. Sáenz, *ibid.*, 2, 1953, p. 523.
([5]) *Ibid.*, 4, 1955, p. 247.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas d'un gaz de Lorentz imparfait. Application aux gaz faiblement ionisés.* Note (*) de MM. **Michel Bayet, Jean-Loup Delcroix** et **Jean-François Denisse**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude des lois d'évolution de la partie isotrope de la fonction de distribution des vitesses des particules légères en tenant compte des échanges d'énergie dans les chocs élastiques avec les particules lourdes. Définition d'écarts non maxwelliens à partir des fonctions propres de l'opérateur de collision ; fréquences de relaxation de ces écarts. Application aux gaz faiblement ionisés.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué comment on peut utiliser les fonctions propres de l'opérateur de collision J à la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas d'un gaz de Lorentz homogène parfait ($m/M = 0$).

Dans ce cas les fonctions propres sont les fonctions sphériques ([2]) Y_{lm}; elles fournissent un développement naturel pour la fonction de distribution $f(v, t)$ des particules légères.

Pour les fonctions anisotropes ($l \geq 1$) on a

$$J(Y_{lm}) = \nu_l Y_{lm}, \qquad \text{avec} \quad \nu_l > 0. \tag{1}$$

Les ν_l s'interprètent comme les fréquences de relaxation des anisotropies.

Au contraire pour toute fonction isotrope, $a(v, t)$ on a

$$J(a) = 0, \tag{2}$$

car $\nu_0 = 0$; c'est-à-dire que, dans ce modèle, toute distribution isotrope se conserve indéfiniment.

2. Dans le cas réel des gaz de Lorentz imparfaits ($0 \neq m/M \ll 1$), la dégénérescence infinie représentée par la formule (2) disparaît.

La composante isotrope $a(v, t)$ de la fonction de distribution des particules légères d'un gaz homogène satisfait alors à des lois d'évolution que nous étudions dans le cas d'une interaction purement élastique avec les particules lourdes.

Au contraire, l'évolution des anisotropies n'est modifiée que par des corrections en m/M que l'on peut négliger.

3. Pour les fonctions isotropes l'opérateur de collision prend la forme

$$J[a(v, t)] = \frac{m}{M} \frac{1}{v^2} \frac{\partial}{\partial v}\left[\nu_1(v) v^3 \frac{\partial}{\partial v}\left(a + \frac{kT}{mv} \frac{\partial a}{\partial v}\right)\right], \tag{3}$$

où T est la température absolue des particules lourdes supposées en équilibre thermodynamique.

Cet opérateur dépend de la loi de force entre particules légères et lourdes par l'intermédiaire de la fréquence de relaxation.

Son étude mathématique conduit aux résultats suivants :

a. La fonction maxwellienne $y_0 = e^{-(mv^2/2\mathrm{KT})}$ est toujours fonction propre avec la valeur propre $\lambda_0 = 0$. Ceci correspond évidemment au fait que y_0 représente toujours l'état d'équilibre du système en l'absence de perturbations extérieures.

b. Sous certaines réserves, *excluant en particulier l'interaction coulombienne* et les forces variant encore plus lentement avec la distance, toutes les autres valeurs propres $-\lambda_p (p > 0 >)$ sont négatives, proportionnelles à m/M et forment une suite discrète.

Dans ces conditions les fonctions propres y_p de l'opérateur (3) fournissent une base naturelle pour le développement de la partie isotrope $a(v, t)$ de toute fonction de distribution dont on veut étudier l'évolution au cours du temps, et l'on pourra toujours écrire :

$$a(v, t) = \alpha_0 y_0 + \sum_p \alpha_p y_p. \qquad (4)$$

Les y_p dépendent de la fonction $\nu_1(v)$. Une fois cette fonction déterminée soit à partir des sections de choc théoriques soit expérimentalement, la détermination des y_p n'est plus qu'une question de calcul qui peut se résoudre pour chaque gaz.

Dans le cas particulier d'une interaction maxwellienne ($\nu_1 = \text{const.}$) on a

$$y_p = \left(\frac{2k\mathrm{T}}{mv^2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k\mathrm{T}}} \mathrm{H}_{2p+1}\left(\sqrt{\frac{mv^2}{2k\mathrm{T}}}\right)$$

et

$$\lambda_p = 2p\nu_1 \frac{m}{\mathrm{M}}.$$

où H_{2p+1} est le polynome d'Hermite d'ordre $2p+1$.

4. En l'absence de forces extérieures on peut trouver l'évolution dans le temps d'une distribution isotrope quelconque $a(v, t)$, en reportant le développement (4) dans l'équation de Boltzmann on obtient le système d'équations

$$\dot{\alpha}_p + \lambda_p \alpha_p = 0.$$

Les λ_p s'interprètent donc comme des coefficients d'amortissement des écarts y_p non maxwellien ($\lambda_p > 0$); λ_p est la fréquence de relaxation de l'écart d'ordre p. Toute distribution tend évidemment vers la distribution maxwellienne y_0 qui ne s'amortit pas.

5. Cette méthode permet de traiter le cas d'un gaz où existe un champ de

forces. Nous indiquerons comme exemple le cas d'un gaz de Lorentz électrons-molécules soumis à un champ électrique constant E.

Dans ce cas, il se développe certaines anisotropies permanentes ([2]), ([3]) de la fonction de distribution électronique tandis que la partie isotrope tend vers une forme stationnaire $a(v)$ pour laquelle l'énergie gagnée par les électrons sous l'action du champ électrique est cédée aux molécules au cours des chocs (alors que, pour $m/M = 0$, le gaz d'électrons s'échaufferait indéfiniment).

On peut expliciter $a(v)$ dans le cas simple de l'interaction maxwellienne déjà citée.

Nous posons

$$\Gamma_m = \nu_1 \sqrt{\frac{2KT}{m}} \qquad \text{et} \qquad \Gamma = \frac{eE}{m}$$

et négligeons les termes transitoires et les termes d'ordre supérieur à 2 en Γ/Γ_m.

On obtient

$$a(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{M}{m} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right)^2 \left(v^2 - \frac{3kT}{m} \right) \right].$$

Le développement de $a(v)$ est convergent tant que l'on a $\Gamma/\Gamma_m < 1$, mais les termes en Γ/Γ_m d'ordre supérieur à 2 ne sont négligeables que pour $\Gamma/\Gamma_m \ll (m/M)^{1/4}$; notre résultat peut alors s'écrire sous la forme

$$a(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT'}}, \qquad \text{avec} \quad T' = T \left[1 + \frac{1}{3} \frac{M}{m} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right)^2 \right] \neq T$$

qui constitue l'« approximation maxwellienne » déjà donnée par de nombreux auteurs, mais dont nous indiquons ici la limite du domaine de validité. Par contre pour :

$$\left(\frac{m}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \ll \left(\frac{m}{M} \right)^{\frac{1}{4}}$$

(limite qui permette aux électrons d'avoir une énergie bien supérieure à l'énergie d'agitation thermique obtenue pour $E = 0$) notre formule diffère essentiellement de tous les résultats précédents ([4]), ([5]).

(*) Séance du 17 décembre 1956.

([1]) M. Bayet, J.-L. Delcroix, et J.-F. Denisse, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2146.

([2]) M. Bayet, J.-L. Delcroix et J.-F. Denisse, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 795; 16, 1955, p. 274.

([3]) M. Bayet, J.-L. Delcroix et F. Denisse, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 923 et 1008.

([4]) S. Chapman et T. G. Cowling; *The mathematical theory of non uniform gases*, chap, XVIII (2e ed., Cambridge 1952).

([5]) R. Jancel et T. Kahan, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 533; *Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 573.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les changements dans la conductibilité électrique des métaux lors de la fusion.* Note de Mme **Geneviève Darmois**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note antérieure [1], j'ai rappelé qu'une discontinuité considérable existe au point de fusion des métaux dans leur conductibilité : par exemple, le mercure solide est 4.2 fois plus conducteur que le liquide. De plus j'ai fait voir qu'il existe une corrélation très nette entre cette variation et le changement de volume par fusion. Pour les métaux à $\Delta V < 0$ (Bi, Ga, Sb), le solide est au contraire moins conducteur que le liquide. Cette corrélation a été ignorée par les quelques théoriciens qui ont essayé d'expliquer la discontinuité en question.

La théorie électronique de la conductibilité des métaux, inaugurée par Drude-Lorentz (1900-1916), modifiée par Sommerfeld (1928) a pris, depuis la mécanique ondulatoire, une forme que les physiciens estiment définitive. La formule indiquée par Sommerfeld en 1928 est

$$\rho = \frac{\sqrt{2m\,E_m}}{n\,e^2\lambda} \tag{1}$$

(n, nombre d'électrons libres par centimètre cube; λ, chemin moyen de l'électron). E_m est l'énergie maximum de Sommerfeld; elle est donnée par

$$E_m = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}, \tag{2}$$

N, nombre total des électrons libres dans le volume V du métal. La formule (2) n'est exacte en toute rigueur qu'au zéro absolu, mais la correction est très faible, même au point de fusion du cuivre. Les théories modernes permettent le calcul de λ ; elles montrent que la formule (1) de Sommerfeld peut subsister en première approximation. λ dépend de la température et, à la température ordinaire, il est, comme nous le verrons plus loin de 10 à plus de 30 000 fois la distance interatomique. C'est là une des *anomalies de la théorie*. Nous allons faire voir que, en expliquant la corrélation signalée plus haut, on peut trouver des λ de l'ordre des distances interatomiques.

Jusqu'ici, on a posé dans la formule (1) $n = N/V$. D'après (2), E_m est indépendant de T; dans (1), $n\lambda$ est donc donné à une certaine température. Si λ apparaît trop grand, c'est que n est trop petit. Nous supposerons donc que le volume accessible aux électrons de conduction n'est pas V, mais un volume φ plus petit. Que deviennent dans ce cas les formules (1) et (2)? D'après la façon dont est démontrée (1), il faut y poser $n = N/\varphi$. La démonstration habituelle de (2) introduit l'énergie totale des électrons dans le volume V; nous admettrons donc que (2) se conserve telle quelle.

Comment expliquer la discontinuité au point de fusion ? Les formules (1) et (2) renferment N, V, λ et φ qui sont susceptibles de varier au point de fusion. Nous admettrons que le nombre total N d'électrons libres donnés par un atome ne varie pas, V varie de ΔV ; λ et φ auront des valeurs différentes sous les deux états.

Pour avancer le calcul, nous ferons l'hypothèse déjà faite antérieurement ([1]). λ est une corde du volume φ; nous admettrons qu'elle varie comme $\varphi^{1/3}$. D'autre part, dans des recherches antérieures sur la fusion ([2]), j'ai rappelé que beaucoup d'auteurs admettent que la fusion s'accompagne de la création de « trous »; le volume de ces trous serait précisément égal à l'augmentation de volume ΔV. Nous ferons donc une deuxième hypothèse, à savoir que le volume libre s'accroît du volume des trous c'est-à-dire de ΔV.

(3) $$\varphi_l - \varphi_s = \Delta V \quad \text{au point de fusion.}$$

Nous ferons les calculs numériques pour les trois métaux Hg, Bi, Cu. Nous admettrons que les électrons libres sont ceux qui correspondent à la *monovalence* des trois métaux. Dans le volume atomique V, il y aura donc 6.10^{23} électrons. (2) permet le calcul de E_m; comme $\Delta V/V$ est de l'ordre de 5 %, les E_m seront un peu différents pour le solide et le liquide. En portant leurs valeurs dans (1), cela permet le calcul de $(\rho n \lambda)$ pour le solide et le liquide au point de fusion. On formera le quotient $(\rho n\lambda)_s/(\rho n\lambda)_l$. C'est $(\rho_s/\rho_l)(n_s/n_l)(\lambda_s/\lambda_l)$. (ρ_s/ρ_l) est connu par les mesures; $(n_s/n_l) = (\varphi_s + \Delta V)/\varphi_s$; $\lambda_s/\lambda_l = [\varphi_s/(\varphi_s + \Delta V)]^{1/3}$. Le produit $(\rho_s/\rho_l)[(\varphi_s + \Delta V)/\varphi_s]^{2/3}$ est donc connu d'où le calcul de φ_s; on calculera ensuite n_s, puis λ_s.

Calcul pour le mercure. — Au point de fusion (— 39°), on a

$$V_l = 14{,}60\,; \qquad V_s = 14{,}08 \text{ cm}^3; \qquad \Delta V = 0{,}52\,;$$
$$E_m(\text{liq}) = 6{,}96.10^{-12} \text{ ergs}, \qquad E_m(\text{sol}) = 7{,}13.10^{-12}\,;$$
$$\rho n\lambda(\text{liq}) = 0{,}4885, \qquad \rho n\lambda(\text{sol}) = 0{,}4945\,;$$
$$\varphi_s = 0{,}07, \qquad \varphi_l = 0{,}59.$$

ρ_l au point de fusion est $90{,}7\,\Omega.\text{cm}$ ou $10{,}1.10^{-17}$ u. é. s. On calcule ainsi $\lambda(\text{liq}) = 0{,}473.10^{-8}$ cm. C'est bien de l'ordre des distances interatomiques $n = N/V$ donnerait 25 fois plus. λ se modifie avec T; nous verrons plus loin comment.

Calcul pour le bismuth. — Au point de fusion (269° C), on a

$$V_l = 20{,}70\,; \qquad V_s - 21{,}19\,; \qquad \Delta V = -0{,}49\,;$$
$$E_m(\text{sol}) = 5{,}43.10^{-12} \text{ ergs}, \qquad E_m(\text{liq}) = 5{,}52.10^{-12}\,;$$
$$\rho n\lambda(\text{sol}) = 0{,}4415, \qquad \rho n\lambda(\text{liq}) = 0{,}4431\,;$$
$$\rho_s = 29{,}7.10^{-17} \text{ u. é. s.}, \qquad \rho_l = 14{,}17.10^{-17}\,;$$
$$\varphi_s = 0{,}74 \text{ cm}^3; \qquad \varphi_l = 0{,}25\,; \qquad n_s = 6.10^{23}/0{,}74 = 8{,}1.10^{23}\,;$$
$$\lambda_s = 0{,}19.10^{-8} \text{ cm}, \qquad \lambda_l = 0{,}13.10^{-8} \text{ cm}.$$

De nouveau les λ sont de l'ordre des distances interatomiques. Dans la littérature, on trouve des valeurs *anormalement grandes*. Par exemple, Pippard et Chambers [3] indiquent 3,4 μ à 300° ($3,4.10^{-4}$ cm).

La valeur de λ a été obtenue au point de fusion. Si l'on admet toujours la variation comme $\rho^{1/3}$; (1) donne $\sigma\rho^{-2/3} =$ const.; on trouve ainsi $\lambda_{20} = 0,13$ Å Les valeurs de la littérature sont donc 34 000 Å.

Calcul pour le cuivre. — Au point de fusion (1083° C), on a

$$V_s = 7,29 \text{ cm}^3; \qquad V_l = 7,66, \qquad \Delta V = 0,37;$$

$$E_m(\text{sol}) = [illegible] \text{ ergs}, \qquad E_m(\text{liq}) = 10,67.10^{-12};$$

$$\sigma n\lambda(\text{sol}) = 0,615, \qquad \sigma n\lambda(\text{liq}) = 0,595, \qquad \rho_s \doteq 1,133.10^{-17}, \qquad \rho_l = 2,37.10^{-17};$$

$$\sigma_s = 0,17, \qquad \sigma_l = 0,54, \qquad n_s = 35,3.10^{23}, \qquad n_l = 11,1.10^{23}.$$

Enfin $\lambda_s = 1,54.10^{-8}$ cm. Comme plus haut la valeur à la température ordinaire se calcule à $\lambda_{20} = 0,616.10^{-8}$ cm. Le calcul avec la formule en M/V donne 400 Å au lieu de 0,6 Å.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1952, p. 2589.

(2) G. Sutra, 2e *Réunion de la Société de Chimie Physique*, p. 354 (Changement de phases).

(3) *Proc. Phys. Soc.*, 65 A, 1952, p. 955.

ÉLECTRONIQUE. — *Circuit électronique multiplicateur.* Note (*) de MM. Lefteri Sideriades et Jean Brunel, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note (1) nous avons conçu et réalisé un quadripôle non linéaire actif équivalent à une lampe possédant une caractéristique rigoureusement parabolique, le sommet de la parabole étant confondu avec la coupure de la lampe. Une bascule à quatre positions d'équilibre en a été la première application.

On a repris ici ce même quadripôle en vue de la réalisation d'un circuit électronique multiplicateur dont le schéma théorique est indiqué ci-contre (*fig.* 1). Ce schéma réalise l'opération suivante :

$$xy = k[(x+y)^2 - (x-y)]^2.$$

La somme $x(t) + y(t)$ attaque directement par l'intermédiaire d'un pont de résistances le premier quadripôle représenté par le jeu de lampes L_2, L_3 L_4.

La différence $x(t) - y(t)$, obtenue par l'intermédiaire d'une lampe L_1, attaque le deuxième quadripôle représenté par le jeu de lampes L_5, L_6, L_7.

A la condition expresse que le coefficient d'amplification soit le même pour les deux étages, ce qui revient à une rigoureuse identité de ces derniers, on peut effectuer la dernière soustraction dans l'étage final comprenant la lampe L_8.

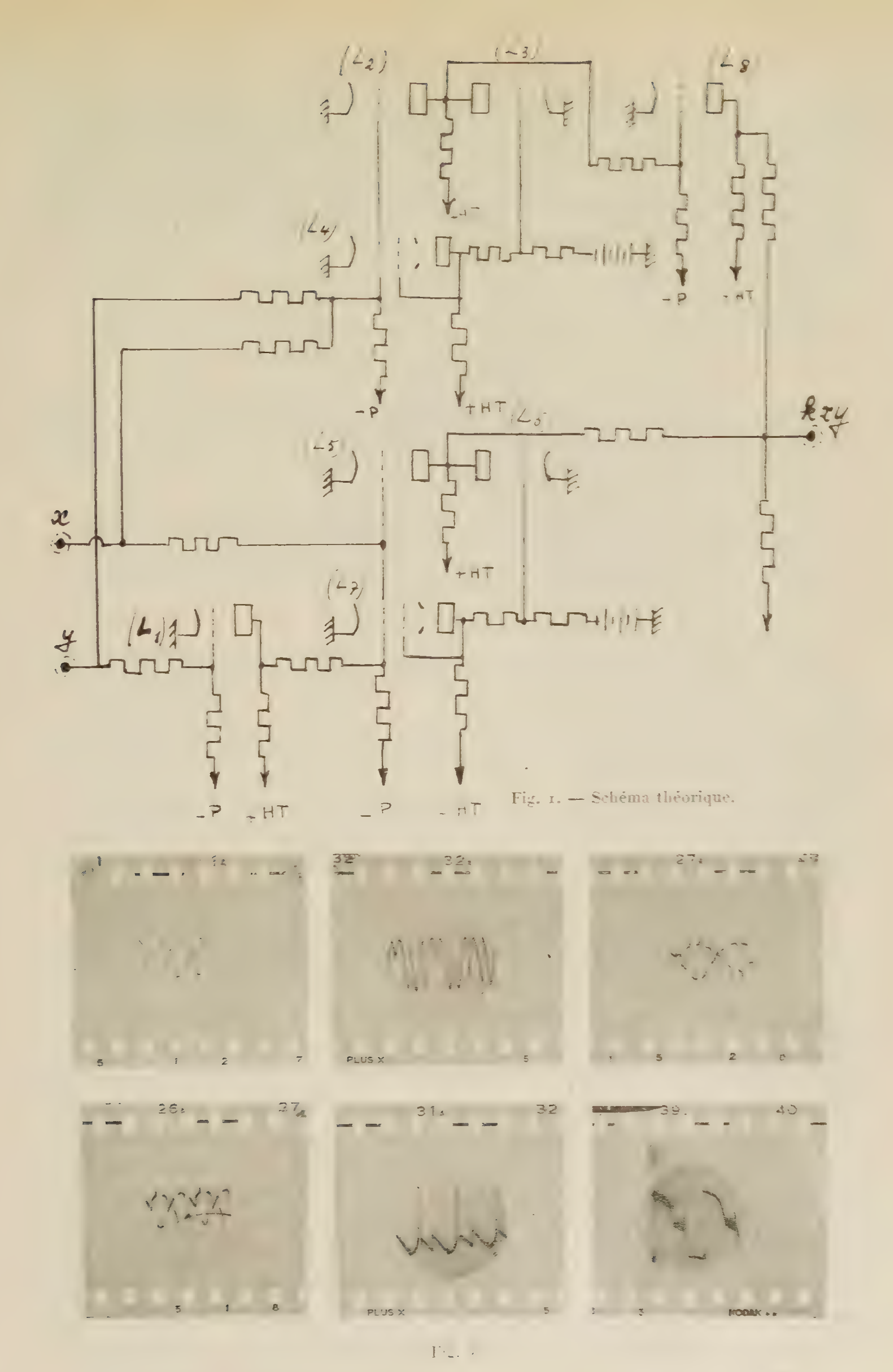


Fig. 1. — Schéma théorique.

A la stabilité près des sources d'alimentation et des générateurs de signaux $x(t)$, $y(t)$, ce multiplicateur de laboratoire a un taux d'erreur de l'ordre de 5 %.

La figure 2 montre quelques exemples de produits kxy observés sur l'écran d'un oscillographe cathodique.

(*) Séance du 29 octobre 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1704.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *La diffraction des électrons par les très petits cristaux métalliques.* Note (*) de MM. **Lucien Lafourcade** et **Paul Larroque**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On compare les diagrammes formés sur une même plaque par deux films d'épaisseur très différente préparés avec le même métal. Les mesures montrent que le décalage relatif des maxima de diffraction paraît ne dépendre que du nombre d'atomes contenus dans le cristal; ce décalage n'est important que pour des cristaux contenant au plus quelques centaines d'atomes.

Une étude théorique de Lennard Jones [1] prévoit que la distance des atomes dans les cristaux non ioniques doit augmenter, lorsque les cristaux deviennent de plus en plus petits.

Le présent travail a pour but de mesurer avec précision le déplacement des maxima de diffraction et d'étudier les variations de ce déplacement en fonction de la dimension des cristaux et de la nature du métal.

Principe de la méthode. — Les films métalliques étudiés sont obtenus par vaporisation thermique à l'intérieur même du diffracteur sur des supports de collodion ou de formvar.

La dimension moyenne des cristaux est calculée d'après la largeur des anneaux par la formule de Scherrer. Pour tous les métaux, la taille des cristaux diminue, quand le film devient de plus en plus mince [2]. Cette diminution est particulièrement importante avec l'argent et l'or [3].

Pour chaque métal, nous prenons un film de référence relativement épais, soit 100 à 150 Å; nous comparons ensuite le diagramme de ce film avec ceux de films de plus en plus minces, en formant sur la moitié d'une plaque le diagramme du film épais et, sur l'autre moitié, celui du film mince.

La figure 1 représente le schéma d'une plaque développée. Seuls les anneaux III y sont représentés. Celui du film épais est mince et contrasté, celui du film mince large et diffus.

Les deux diagrammes sont enregistrés au moyen d'un microdensitomètre suivant les directions XX′ et YY′; il suffit de changer légèrement la largeur de l'une des fentes pour obtenir, sur la même feuille, les deux diagrammes décalés suivant l'axe des densités.

Résultats. — La figure 2 représente les résultats obtenus avec l'or et l'argent. Pour loger toutes les courbes, nous n'avons conservé des enregistrements que la partie concernant les anneaux 111. On vérifie aisément que le décalage des maxima de diffraction augmente, quand l'épaisseur du film mince diminue. Une correction doit être effectuée pour tenir

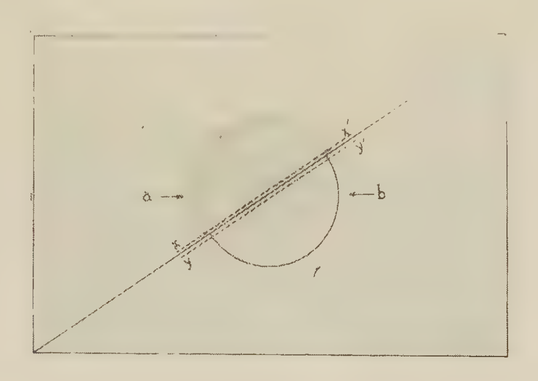


Fig. 1. — Schéma d'une plaque développée :
a. demi-anneau du film le plus mince;
b. demi-anneau du film le plus épais.
Les enregistrements microdensitométriques sont effectués suivant les directions XX′ et YY′.

compte du fond continu dans le diagramme du film mince : il suffit de prendre pour maximum le point de contact de la courbe avec la tangente menée parallèlement à la direction du fond continu. Le décalage effectif, représenté par la distance des deux traits pointillés verticaux, est encore supérieur au décalage apparent, déjà sensible pour les films très minces.

Les résultats numériques ne peuvent être considérés comme valables qu'avec une approximation de 15 %, tant pour la grosseur moyenne des cristaux que pour le décalage des maxima.

Pour les deux métaux, le film de référence a une épaisseur de 100 à 150 Å avec des grains d'une épaisseur moyenne de 50 Å.

Le tableau joint à la figure 2 indique les décalages relatifs pour les divers films étudiés. Dans les deux cas, le décalage est insignifiant, quand les cristaux du film mince ont une taille moyenne supérieure à 25 Å. Aux erreurs d'expérience près, ces deux métaux donnent donc des résultats comparables.

Conclusion. — 1° Il n'a jamais été observé de décalage dans le sens prévu par la théorie de Lennard Jones.

2° La taille moyenne des cristaux doit être inférieure à 25 Å pour donner un décalage supérieur à 1 %. L'épaisseur équivalente du film est alors d'une dizaine d'angströms.

3° Pour les métaux étudiés, qui appartiennent au même sous-groupe et cristallisent dans le système cubique à faces centrées, il semble que le

décalage relatif observé soit indépendant de la nature du métal et ne dépende que du nombre d'atomes contenus dans le cristal moyen de la préparation.

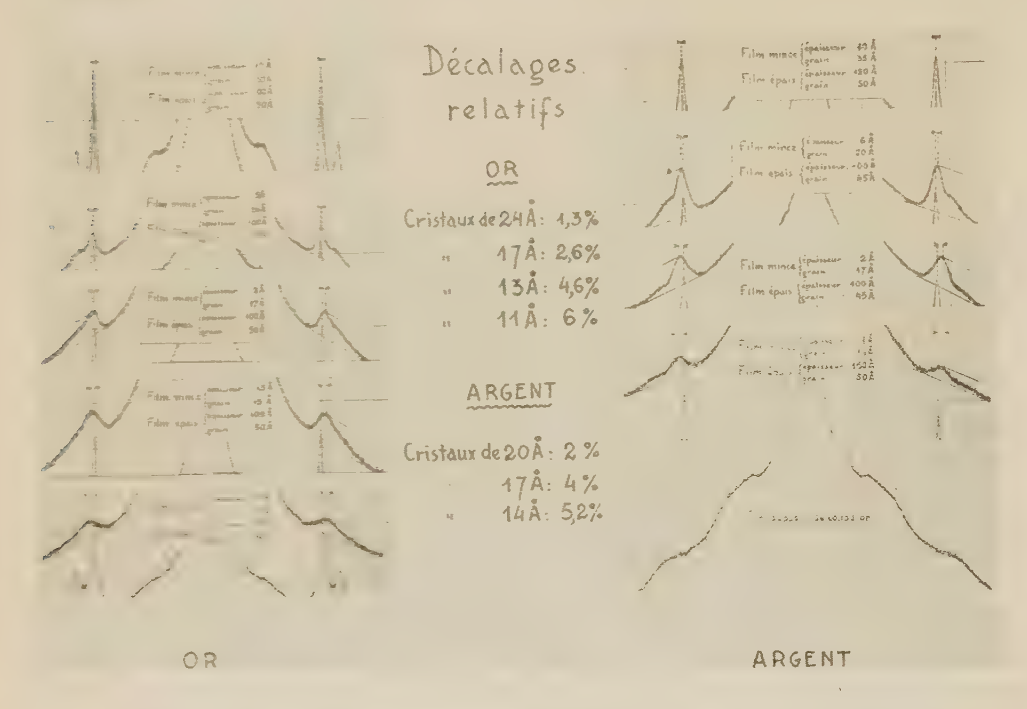


Fig. 2. — Enregistrements microdensitométriques.
Les épaisseurs indiquées sont des épaisseurs moyennes calculées d'après un étalonnage préalable par pesée.
Tension d'accélération : 85 kV.

4° L'emploi des calculateurs électroniques permet d'obtenir la courbe théorique de l'intensité diffractée par un très petit cristal. Pour les cristaux cubiques centrés, quelques-unes de ces courbes ont déjà été publiées (4); elles montrent que les maxima peuvent être décalés par rapport à la position prévue par la loi de Bragg. C'est la comparaison des courbes théoriques et des courbes expérimentales qui permettra d'affirmer s'il subsiste une variation effective de la constante réticulaire avec la dimension des cristaux.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 215.

(2) GERMER. *Bell Laboratoires*, New-York, 1939.

(3) LAFOURCADE. *Thèse*, 1952.

(4) MOROZUMI et RITTER. *Acta crystallogr.*, 6, 1953, p. 588.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Effets du papillotement produit par des variations périodiques ou aléatoires dans la tension d'alimentation des lampes électriques.* Note (*) de M. **Pierre Ailleret**, présentée par M. Georges Darrieus.

Une gêne sérieuse pour les usagers de l'éclairage électrique est souvent provoquée par des chutes de tension variant soit périodiquement, par exemple du fait des soudeuses électriques, soit aléatoirement, par exemple du fait des démarrages de moteurs.

Les effets physiologiques des fluctuations rapides du flux lumineux n'avaient été étudiés qu'au point de vue du seuil de perceptibilité de la gêne. Afin de pouvoir raisonner sur le phénomène à l'échelle où il se présente sur les réseaux, une série d'expériences a été entreprise et les trois lois suivantes ont pu être dégagées :

1° *Loi de la relation entre amplitude et fréquence qui conduisent à une même gêne.* — Si deux papillottements (flicker) sinusoïdaux permanents de flux lumineux, l'un de fréquence f_1, l'autre de fréquence f_2, ont des amplitudes telles que la gêne produite soit la même, la multiplication des deux amplitudes par un même facteur conserve l'égalité de gêne.

Le rapport des deux amplitudes équigènes pour deux fréquences données varie très peu suivant le sujet de l'expérimentation, au moins pour des adultes normaux en train de lire ou occupés d'une manière analogue.

En prenant comme référence une fréquence de papillotement déterminée, par exemple la fréquence 20 Hz qui correspond à la sensibilité maximum de l'œil au papillotement, on peut ainsi tracer une courbe de gêne caractérisant le rapport des amplitudes à cette fréquence et à la fréquence 20 Hz qui réalise l'équigêne (*fig.* 1).

2° *Commune mesure entre l'influence de l'amplitude du papillotement et de l'intervalle de temps pendant lequel il est maintenu.* — Si un papillotement sinusoïdal de fréquence donnée est successivement établi puis supprimé (ou affecté d'une amplitude différente) pendant des intervalles de temps réguliers successifs, la gêne est caractérisée par la somme des produits des carrés des amplitudes par les intervalles de temps correspondants. Il y a égalité de gêne à égalité de $\int (\text{amplitude})^2\, dt$.

3° *Loi de superposition de deux papillotements de fréquence différentes.* — Si l'on ajoute algébriquement les flux de deux papillotements sinusoïdaux qui seraient séparément équivalents comme gêne à des amplitudes a_1 et a_2 d'un papillotement à une fréquence de référence (20 Hz par exemple), le papillotement résultant est équivalent comme gêne à un papillotement à la fréquence de référence dont l'amplitude serait $\sqrt{a_1^2 + a_2^2}$.

De la comparaison de ces lois résulte la conclusion suivante : Si l'on considère un filtre avec la loi de gain correspondant au 1°, l'intégrale dans

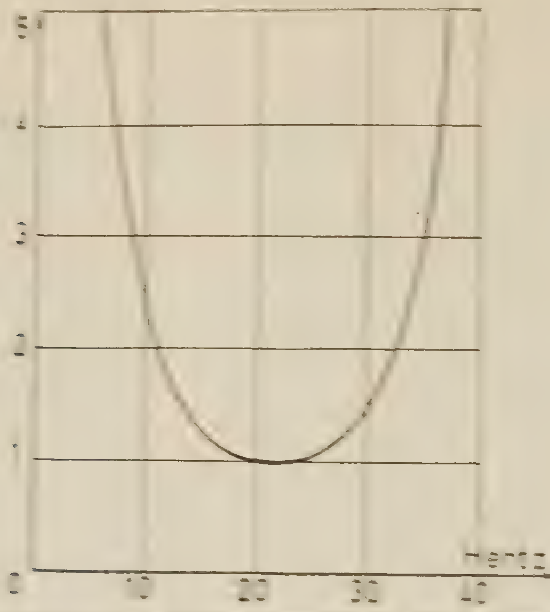


Fig. 1. — Rapport des amplitudes de modulation sinusoïdale des flux lumineux provoquant une même gêne en fonction de la fréquence de ces variations.

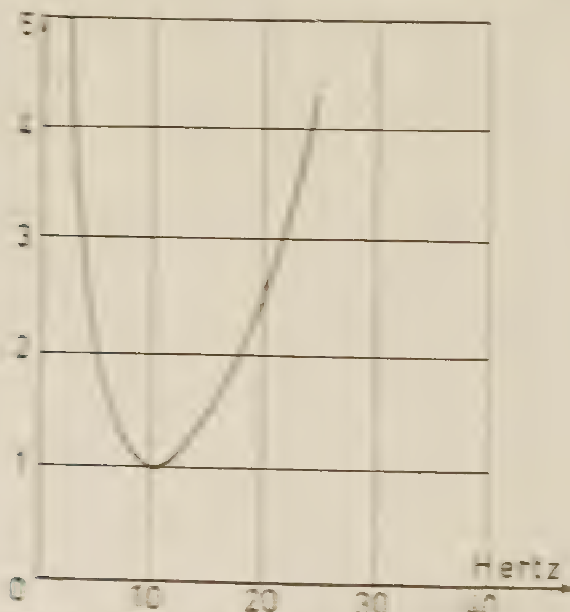


Fig. 2. — Pour les lampes à luminescence des types courants, rapport des amplitudes d'une modulation sinusoïdale de tension provoquant une même gêne en fonction de la fréquence des variations.

le temps de la grandeur de sortie du filtre mesure la gêne produite, toujours dans les conditions de l'expérience (individus normaux, adultes ayant une

occupation analogue à la lecture dans la gamme des éclairements habituels pour la lecture).

Pour appliquer en pratique ces lois physiques il est commode de se référer non plus aux variations de flux lumineux, mais aux variations de tension qui les engendrent.

Au filtre représentatif de l'œil (essentiellement par son mécanisme photochimique) vient s'ajouter le filtre représentatif de la lampe en considérant comme grandeur d'entrée la tension, et comme grandeur de sortie le flux lumineux.

La combinaison des deux filtres faite par exemple pour les lampes à incandescence de type courant donne une courbe de gain résultant dont le maximum est à une fréquence très abaissée par l'inertie calorifique du filament et est au voisinage de 10 Hz (*fig.* 2).

Il est maintenant possible de réaliser sur la base de cette courbe un filtre qui, branché sur un intégrateur à sa sortie va permettre l'étude pratique du papillotement sur les réseaux électriques tant du point de vue des perturbations admissibles que des renforcements de réseaux qu'il peut être justifié de faire pour y parer.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur la réception d'un signal doublement modulé.*

Note de M. Michel Anastassiadès, présentée par M. Eugène Darmois.

Un nouveau système émission-réception radioélectrique est proposé, suivant lequel l'onde porteuse serait doublement modulée à l'émission par la moyenne fréquence et la fréquence audible. Le changement de fréquence à la réception serait ainsi supprimé.

La pratique courante de la réception superhétérodyne prévoit des récepteurs avec un ou plusieurs étages de changement de fréquence.

Or, il pourrait être intéressant d'examiner une autre organisation de l'émission-réception, suivant laquelle l'onde porteuse à l'émission serait doublement modulée, à la fois par une moyenne fréquence et la basse fréquence de la parole, tandis qu'à la réception on se servirait alors des récepteurs ne comportant plus des étages changeurs de fréquence. Un tel système aurait l'avantage de conduire à des récepteurs beaucoup plus simples que les récepteurs ordinaires.

Nous avons entrepris la réalisation d'un tel système comportant un émetteur de 10 W rayonnant une onde porteuse de 50 Mc/s, modulée une première fois par une fréquence moyenne de 1 Mc/s et une seconde fois par la basse fréquence de la parole. Le récepteur se composait d'une détectrice au silicium suivie d'un

étage amplificateur M. F. et des étages ordinaires. L'ensemble émetteur-récepteur a fonctionné parfaitement.

Nous avons ensuite essayé de comparer le rendement d'un tel système sans changement de fréquence, avec un système ordinaire superhétérodyne.

En se basant sur les calculs de Herold (¹) pour un étage de changement de fréquence avec diode mélangeuse au silicium, nous avons déduit la valeur de la pente de conversion qu'on a comparée ensuite à la pente de détection sans changement de fréquence. Le résultat est que la pente de conversion est la moitié de celle de la détection. On aurait pu conclure que le système à double modulation est plus avantageux.

Mais une telle conclusion serait trompeuse. En comparant les relations qui déterminent le courant M. F. dans les deux cas nous déduisons les amplitudes des tensions agissant sur le circuit. L'intensité du courant M. F. après changement de fréquence est fonction de l'amplitude E_0 de l'hétérodyne et de l'amplitude E_S du signal d'entrée. On sait qu'on réalise d'habitude $E_0 \gg E_S$ sans toutefois dépasser $E_0 = 5E_S$. En détectant un signal doublement modulé nous obtenons une tension M. F. dont l'amplitude serait au plus $E_S/2$ et cela pour ne pas avoir des distorsions.

En admettant l'égalité des amplitudes E_S pour les deux cas en comparaison, nous sommes amené à conclure que le courant M. F. serait sous les conditions posées ($E_0 \gg E_S$) triple de celui produit après simple détection.

Pourtant ce désavantage de la simple détection pourrait être facilement compensé par l'excès de gain des récepteurs modernes.

Étant donné que le spectre des fréquences produit par un signal doublement modulé est étalé à $f_0 \pm f_m$, où f_0 est la fréquence porteuse et f_m la moyenne fréquence choisie, on n'arrive à des sélectivités poussées qu'en admettant un rapport $2\Delta f_m/f_0$ au moins de 1/1000ᵉ. On voit alors que le système à double modulation n'a un intérêt pratique qu'en hyperfréquences, où f_0 peut être bien supérieur à f_m, sans que la bande occupée soit large.

(¹) E. W. Herold et L. Malter, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, octobre 1943, p. 575.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le calcul des intensités dans les spectres de bandes des molécules diatomiques (cas de l'oscillateur harmonique). Développement en série au voisinage du cas particulier* $\omega_1 = \omega_2$. Note (*) de M. **Jean Ruamps**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les notations sont les mêmes que dans la précédente Note (¹), mais ω_1 et ω_2 sont différents. La numérotation est telle que $\omega_2 > \omega_1$ (ω_1 et ω_2 sont donc respectivement égaux à ω_S et ω_L utilisés par Bates). L'unité de longueur choisie $(1/2\pi)\sqrt{h/\mu\omega}$ est celle relative à la fréquence ω telle que

$\sqrt{\omega} = (\sqrt{\omega_1} + \sqrt{\omega_2})/2$. En posant $a = (\sqrt{\omega_2/\omega_1} - 1)/(\sqrt{\omega_2/\omega_1} + 1)$ et en laissant non précisée l'abscisse r_0 de la nouvelle origine adoptée pour l'axe des x, l'intégrale de recouvrement s'écrit

$$(\varphi_1, \varphi_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{1-a}\,\varphi_{\nu_1}[(1-a)(x-b_1)]\sqrt{1+a}\,\varphi_{\nu_2}[(1+a)(x+b_2)]\,dx,$$

avec

$$b_1 = r_1 - r_0,$$
$$b_2 = r_0 - r_2.$$

Entre les divers développements en série de Taylor qui enlèvent le terme $\pm ax$ dans l'argument des fonctions φ, j'ai choisi celui qui utilise ax lui-même [et non $a(x \pm b)$] comme accroissement de la variable et qui donne pour φ_{ν_2} par exemple

$$\varphi_{\nu_2}[x + (1+a)b_2 + ax] = \varphi_{\nu_2}[x + (1+a)b_2] + ax\varphi'_{\nu_2}[x + (1+a)b_2] + \frac{a^2x^2}{2}[\varphi''_{\nu_2}[x + (1+a)b_2] + \ldots$$

On s'aperçoit alors qu'il convient d'adopter une origine des x telle que $(1+a)b_2 = (1-a)b_1$. Appelons $k = (\Delta/2)$ la valeur commune de ces deux quantités; on trouve aussitôt : $\Delta = 2k = (1-a^2)(r_1 - r_2)$ c'est-à-dire, avec les mêmes unités pratiques que dans la Note précédente :

$$\Delta = 0{,}1725\,\frac{2\sqrt{\omega_1\omega_2}}{\sqrt{\omega_1} + \sqrt{\omega_2}}\sqrt{\mu}\,(r_1 - r_2).$$

Notons tout de suite que ce Δ n'est plus dans le cas général celui de Bates et Hutchisson, que nous appellerons Δ_B et qui est lié à Δ par

$$\Delta = \Delta_B(1-a).$$

On peut alors écrire le début du développement de (φ_1, φ_2) :

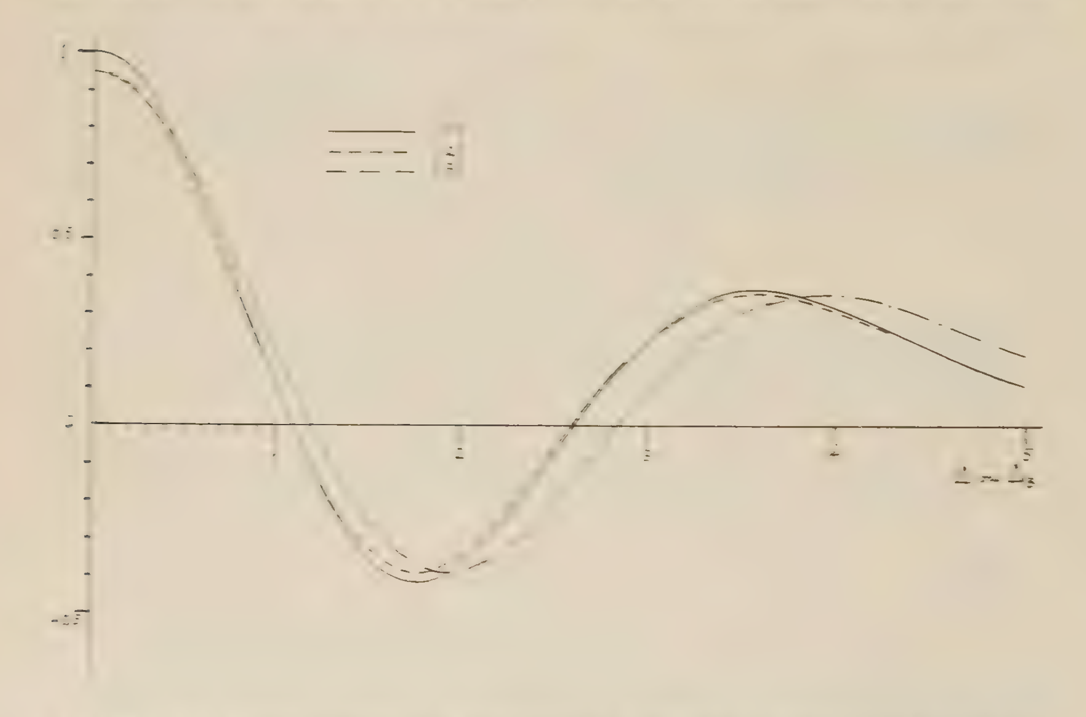
$$\begin{aligned}\frac{(\varphi_1, \varphi_2)}{\sqrt{1-a^2}} = &\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{\nu_1}(x-k)\,\varphi_{\nu_2}(x+k)\,dx \\ &+ a\int_{-\infty}^{+\infty} [\varphi'_{\nu_1}(x-k)\,\varphi_{\nu_2}(x+k) - \varphi_{\nu_1}(x-k)\,\varphi'_{\nu_2}(x+k)]\,x\,dx \\ &+ \frac{a^2}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} [\varphi''_{\nu_1}(x-k)\,\varphi_{\nu_2}(x+k) - 2\varphi'_{\nu_1}(x-k)\,\varphi'_{\nu_2}(x+k) \\ &\qquad + \varphi_{\nu_1}(x-k)\,\varphi''_{\nu_2}(x+k)]\,x^2\,dx + \ldots.\end{aligned}$$

Appelons désormais $(p, q)_0$ les intégrales $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_p(x-k)\,\varphi_q(x+k)\,dx$ qui ont été calculées en fonction de $\Delta = 2k$ dans la Note précédente. En utilisant les propriétés des fonctions φ on peut évaluer les divers termes de (φ_1, φ_2) uniquement en fonction des divers $(p, q)_0$ sans faire intervenir explicitement Δ.

Le coefficient de a est simple et facile à calculer. Par contre celui de a^2 apparaît d'abord sous une forme d'une complication prohibitive. Toutefois en utilisant les diverses relations qui existent entre les (p, q), on peut arriver au résultat suivant (dans lequel le développement du facteur $\sqrt{1 - a^2}$ a été aussi incorporé) :

[illegible]

En utilisant la forme générale des formules de Hutchisson, on montre facilement que le développement en série entière de (ω_1, ω_2) par rapport à a possède un rayon de convergence égal à 1. Il est donc valable pour n'importe quelle valeur de ω_1, ω_2 entre 0 et ∞. Pratiquement on devra se limiter à des valeurs



de a telles que l'approximation obtenue en se limitant au terme en a^2 soit assez bonne. Étant donnée la forme des termes, a doit malheureusement être limité à des valeurs de plus en plus petites au fur et à mesure que v_1 et v_2 deviennent plus grands. Par bonheur, a reste petit même pour ω_1, ω_2 assez différents (on a toujours $a \leq [(\omega_2/\omega_1) - 1]/4$ quand $\omega_2 > \omega_1$).

En raison de la symétrie qu'on s'est attaché à maintenir entre les deux états 1 et 2 on peut s'attendre à des résultats particulièrement favorables

quand $v_1 = v_2 = v$. On montre facilement que dans ce cas les termes d'ordre impair du développement sont identiquement nuls. On obtiendra donc déjà une précision raisonnable en utilisant simplement [illegible] à condition de prendre Δ comme variable et non Δ_B, et, si l'on ajoute le terme en a^2, on doit atteindre une très bonne précision.

Des courbes relatives à la bande 2-2 (dernière bande calculée par Bates dans la séquence 0-0) sont données à titre d'exemple :

(1) représente $(2,2)_0$ en fonction de Δ :

(2) représente la valeur exacte de 2,2 pour $\omega_2/\omega_1 = 1,4$ tirée des tables de Bates et portée en fonction de $\Delta = \Delta_B(1 - a)$;

(3) représente aussi la valeur exacte de (2,2) donnée par Bates pour $\omega_2/\omega_1 = 1,4$ mais portée en fonction de Δ_B pour montrer les inconvénients du choix de cette variable.

On voit que même pour $\omega_2/\omega_1 = 1,4$ le choix de Δ comme variable permet d'avoir pour (2,2) une courbe très voisine de $(2,2)_0$. Il y a au maximum 5 % d'écart et les abscisses des intersections avec l'axe des Δ sont conservées à 0,1 % près pour la première et à 0,6 % près pour la seconde. L'addition ultérieure à $(2,2)_0$ du terme en a^2 fournit les valeurs exactes de (2,2) à 0,001 près, c'est-à-dire à la même précision que les tables de Bates (qui sont à trois décimales). Dans le cas où $\omega_2/\omega_1 = 1,6$ (limite des tables de Bates), on a en utilisant le terme en a^2 des erreurs qui ne dépassent pas 0,004 quel que soit Δ. Pour évaluer les erreurs commises dans les cas où notre méthode sera utile, c'est-à-dire pour les bandes non encore tabulées, il faudrait soit connaître le terme en a^3 (en a^4 quand $v_1 = v_2$), soit tout au moins savoir majorer ce terme. Ce calcul sans difficulté mais long sera fait par la suite.

Le calcul que je propose, suppose uniquement la connaissance des divers $(p, q)_0$ qui ont été évalués dans ma précédente Note. Il doit permettre dans de nombreux cas (ω_2/ω_1 pas trop différent de 1), de calculer les intensités des bandes non incluses dans les tables de Bates au prix de calculs nettement plus simples que ceux d'Hutchisson. Les corrections d'anharmonicité proposées par Bates peuvent évidemment s'appliquer.

(*) Séance du 2 janvier 1957.
(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2034.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Recherche de l'excitation coulombienne du deuxième niveau de* ^{194}Pt. Note de MM. **Roland Barloutaud**, **Tony Grjebine**, **Pierre Lehmann**, **Antoine Lévêque**, **Jacques Quidort** et **Georges M. Temmer**, présentée par M. Francis Perrin.

L'absence d'excitation coulombienne du deuxième état du ^{194}Pt permet de fixer à la probabilité réduite E_2 une limite supérieure huit fois plus petite que celle prévue par l'interprétation de ce niveau comme niveau de vibration.

La systématique des noyaux [illegible] a montré l'existence d'un groupe important de noyaux [illegible] par la figure 1 a. Les niveaux B et C sont interprétés comme des niveaux de vibration d'un oscillateur harmonique (1), (2), (3), (4), (5).

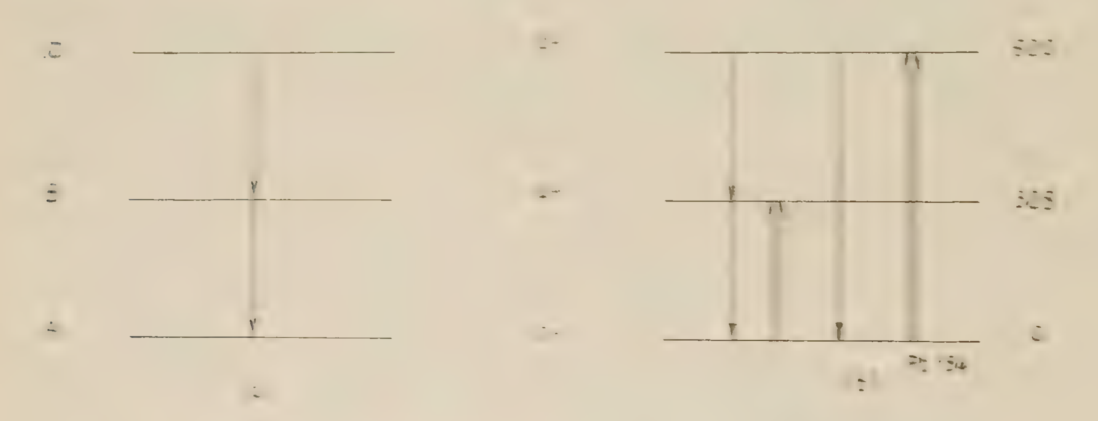
De ce fait :

1° Le rapport des énergies CA et BA doit être voisin de 2 ;

2° La probabilité $B(E_2)_{B\to A}$ doit être grande par rapport à celle correspondant à l'excitation d'un seul proton (unité de Weisskopf) ;

3° Le rapport des probabilités $B(E_2)_{C\to B}/B(E_2)_{B\to A}$ doit être de l'ordre de 2 ;

4° La transition CA [illegible] doit être interdite en première approximation.



Le [illegible] dont le schéma est représenté par la figure 1 b est en bon accord avec ces propriétés, en effet le niveau C a un caractère 2 — (1).

Le rapport des énergies CA et BA est égal à 1,89 ; de plus

$$B(E_2)_{B\to A} = 1,8 \times e^2 \cdot 10^{-48}\ \mathrm{cm}^4$$

valeur [illegible] fois supérieure à l'unité de Weisskopf.

[illegible], quoique la transition CA soit bien moins intense que la transition CB, elle est observable. [illegible] la possibilité d'exciter le niveau C par excitation coulombienne E_2 (1) et ainsi de mesurer le rapport

$$\frac{B(E_2)_{C\to A}}{B(E_2)_{B\to A}}$$

[illegible] est le rapport des [illegible] CA/CB et si nous supposons que la transition CB est purement E_2 (1), alors

$$\frac{B(E_2)_{C\to A}}{B(E_2)_{C\to B}} = 1,8 \times 10^{-2} [illegible]$$

Comme

$$B(E_2)_{C\to A} = \frac{1}{5} B(E_2)_{A\to C};$$

$$B(E_2)_{B\to A} = \frac{1}{5} B(E_2)_{A\to B};$$

$$\frac{B(E_2)_{A\to C}}{B(E_2)_{A\to B}} = \text{[illegible]}.50.10^{-2} r \frac{B(E_2)_{C\to B}}{B(E_2)_{B\to A}}.$$

On peut ensuite calculer le rapport des sections efficaces d'excitation coulombienne pour les deux niveaux C et B et le rapport des rendements R en cibles épaisses des photons γ de 293 keV (CB) et 328 keV (BA).

On trouve ainsi que pour des protons de 4,3 MeV,

$$\frac{R_{293}}{R_{328}} = 4.95.10^{-3} \frac{r}{1+r} \frac{B(E_2)_{C\to B}}{B(E_2)_{B\to A}}.$$

Comme ces deux photons γ sont d'énergies relativement proches et que l'un est de l'ordre de 1 000 fois moins abondant que l'autre, il est impossible de pouvoir les distinguer dans un spectre direct, aussi avons-nous cherché à mesurer les coïncidences entre ces deux photons.

Nous avons bombardé une cible de platine naturel avec des protons accélérés par l'accélérateur Van de Graaff du Commissariat à l'énergie atomique de Saclay. Nous avons utilisé un circuit de coïncidence de résolution 10^{-8} s. Les rayonnements γ étaient détectés à l'aide de cristaux NaI (Tl) associés à des photomultiplicateurs EMI. Sur l'une des voies on sélectionnait le rayonnement γ de 328 keV tandis que sur l'autre voie, la région de 200 à 350 keV était examinée à l'aide d'un sélecteur à 10 canaux.

L'efficacité pour le rayonnement γ de 293 keV a été mesurée au moyen d'une source étalonnée de ^{283}Hg (γ de 280 keV).

Nous n'avons pas observé de rayonnement γ à 293 keV ([10]).

On peut donner pour le rapport R_{293}/R_{328} une limite supérieure de $3,4.10^{-4}$.

Si nous prenons la valeur expérimentale obtenue dans l'étude de la désintégration de ^{194}Ir ([11]) $r = 0,33$, on en déduit :

$$\frac{B(E_2)_{C\to B}}{B(E_2)_{B\to A}} = \text{[illegible]}.$$

Ce résultat est ainsi en désaccord avec l'interprétation d'après laquelle le second niveau de ^{194}Pt serait un niveau de vibration.

(1) G. Scharff-Goldhaber, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 587.

(2) G. Scharff-Goldhaber et J. Weneser, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 212.

(3) L. Wilets et M. Jean, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 788 et *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1108.

(4) E. L. Church et J. Weneser, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1035.

(5) K. Alder, A. Bohr, T. Huus, B. Mottelson, A. Winther, *R. M. P.* (à paraître).

(6) C. E. MANDEVILLE, J. VARMA et B. SARAF, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1185.

(7) P. H. STELSON et F. K. MC GOWAN, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 112.

(8) La contribution du processus de double excitation E_2 par l'intermédiaire du niveau B est ici très inférieure au processus direct.

(9) Si on admet une contribution M_1 à la transition C → B ces conclusions sont valables [illegible]

(10) Un « pic » situé à 200 keV et un faible « fond » peuvent être attribués à l'excitation du [illegible]Pt.

(11) M. W. JOHNS et S. V. NABLO, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1599.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Utilisation du paraldéhyde pour incorporer de grandes quantités de carbone marqué dans un scintillateur liquide.* Note (*) de MM. CONCELE LÉGER et LOUIS PICHAT, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que l'on peut incorporer dans un scintillateur liquide, une quantité de carbone considérable (425 g/l), par l'intermédiaire du paraldéhyde.

Cette possibilité est particulièrement intéressante pour détecter des activités très faibles dues au ^{14}C.

Le comptage par scintillations est particulièrement intéressant dans le cas de radioéléments émettant des rayons β très peu énergiques, tels que le carbone 14.

Toutefois il est nécessaire d'incorporer le carbone au scintillateur de façon aussi homogène que possible, et, d'autre part, il est nécessaire de pouvoir incorporer de très grandes quantités de composé carboné lorsque son activité spécifique est très faible. Par exemple, l'utilisation de la méthode des scintillations pour le datage des échantillons archéologiques nécessite l'incorporation dans un faible volume de scintillateur de plusieurs grammes de carbone.

Nous avons étudié l'utilisation du paraldéhyde comme composé destiné à introduire le carbone dans le scintillateur liquide.

Le paraldéhyde semble présenter trois avantages importants :

— Sa synthèse en est relativement aisée à partir du carbonate de baryum;

— Il ne s'hydrolyse pas à l'air comme le borate de méthyle qui, cependant, est un meilleur solvant (1), (2);

— Les six atomes de carbone de la molécule peuvent être marqués, ce qui permet d'introduire dans un scintillateur de faible volume une quantité de carbone appréciable.

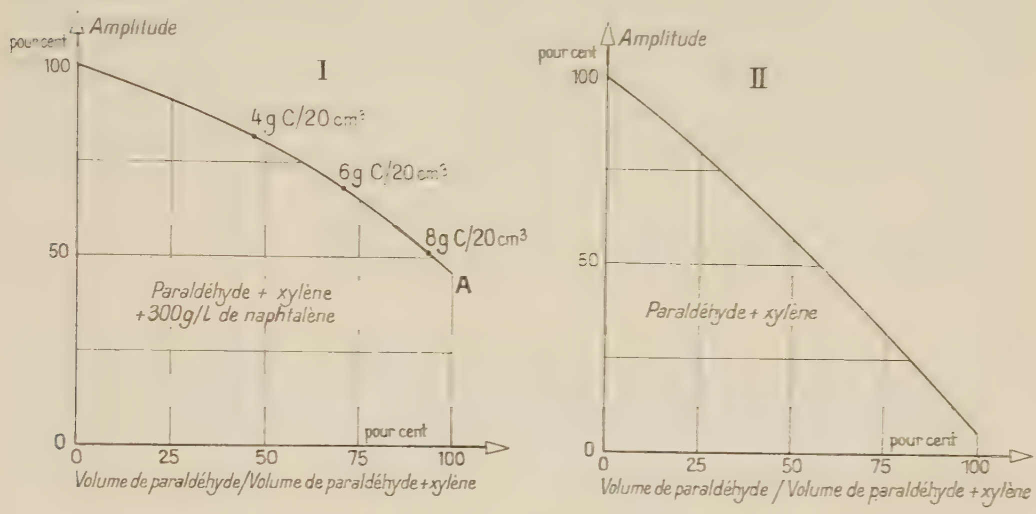
On a tracé les courbes donnant l'amplitude maximum des impulsions provenant d'une source de ^{137}Cs de 50 μc en fonction de la concentration du paraldéhyde :

— Dans le xylène : solvant primaire;

2° Dans le xylène : solvant primaire auquel on ajoute du naphtalène : solvant intermédiaire [3].

La quantité de naphtalène ajoutée est très proche de la solubilité maximum du naphtalène dans le xylène et dans le paraldéhyde, elle est de 300 g/l.

Le volume total du scintillateur est de 20 cm^3 ce qui permet d'introduire des quantités de carbone allant de 0 à 8,55 g.



Rendement du scintillateur en fonction de la concentration du paraldéhyde dans le xylène.
I. avec 300 g/l de naphtalène; II sans naphtalène.

La substance scintillante utilisée est le diphényl-2.5 oxazole à la concentration de 3 g/l.

Il est contenu dans un flacon de verre reposant directement sur la fenêtre d'un photomultiplicateur (P. M.) EMI 6260, un joint optique est réalisé à l'aide du fluide Silicone Dow Corning SI 200-30 000 centistokes.

Au cours de ces mesures on n'a pas employé de réflecteur ni de diffuseur autour du scintillateur.

L'anode du P. M. est reliée par un montage à « cathode asservie » à un amplificateur 2 MHz (standard C. E. A.). Les impulsions à la sortie de cet amplificateur sont introduites dans un sélecteur d'amplitude.

Dans la figure 1 le rendement 100 % correspond à l'amplitude maximum des impulsions données par le scintillateur dont la composition est :

100 % xylène + 300 g/l naphtalène + 3 g/l diphényl-2.5-oxazole.

Dans la figure 2 le rendement 100 % est celui qui correspond au scintillateur contenant :

100 % xylène + 3 g/l diphényl-2.5-oxazole.

Les amplitudes maxima des impulsions données par ces deux derniers scintillateurs devraient être identiques ([3]). Elles sont cependant légèrement différentes, l'amplitude maximum donnée par le xylène pur représentant 90 % de celle donnée par le xylène additionné de naphtalène. Ceci peut être dû à des impuretés contenues dans le xylène commercial qui n'a pas été distillé.

Ainsi il est possible, à l'aide du paraldéhyde et en utilisant le naphtalène comme solvant secondaire, d'obtenir à des concentrations de 8 g de carbone pour 20 cm^3 de scintillateur, des amplitudes d'impulsions égales à 50 % des amplitudes maxima.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) F. N. Hayes, Betty S. Rogers et Phyllis C. Sanders, *Nucleonics*, **13**, nº 1, 1955, p. 46-48.

(2) M. Furst et H. Kalmann, *Phys. Rev.*, **97**, 1955, p. 583-587.

(3) M. Furst et H. Kalmann, *Nucleonics*, **13**, nº 4, 1955, p. 58.

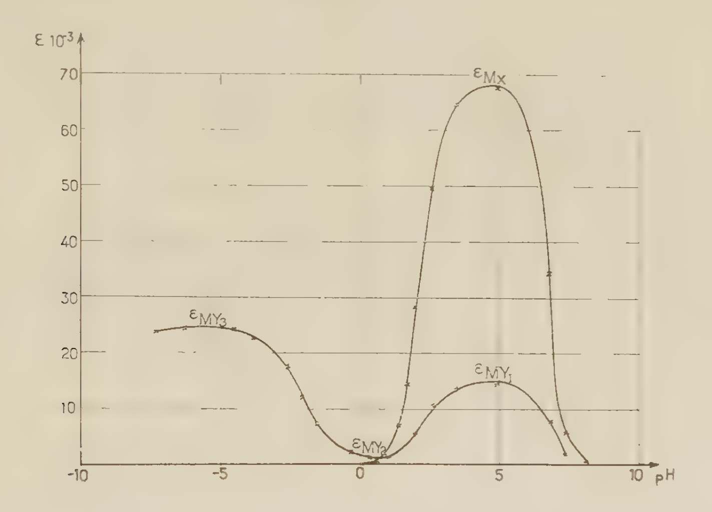
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude systématique de l'influence du* pH *sur le spectre d'absorption de plusieurs échantillons du colorant organique appelé « vert malachite ».* Note (*) de Mlle Anne-Marie Anthony-Barbier et M. Paul Rumpf, présentée par M. Jean Cabannes.

L'emploi simultané d'un spectrophotomètre et d'un « maximètre » a permis d'identifier quatre bandes qui caractérisent respectivement le cation trivalent ($\lambda_M = 4546$ Å), le cation divalent carbénium-ammonium (4476 Å), le cation carbénium (6170 Å) et un cation monovalent (4253 Å). Cette dernière bande, environ 4,8 fois moins intense que la précédente, évolue parallèlement dans les divers milieux.

Pour parvenir à expliquer quantitativement le comportement du colorant dans les solutions aqueuses fortement acides, nous avons étudié l'influence du pH sur l'absorption dans le visible, en utilisant des tampons à base d'acide citrique plus ou moins neutralisé au-dessus de pH 2,5, des mélanges d'eau et d'acide chlorhydrique entre pH 2 et 0, d'eau et d'acide sulfurique au-dessous de pH 0. Les mesures de densité optique ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'un type classique et les déplacements de bande ont été suivis au moyen du « maximètre », appareil mis au point par MM. P. Giacomo et P. Jacquinot ([1]) pour repérer automatiquement, avec précision, la longueur d'onde d'un maximum ou d'un minimum d'absorption. Les équilibres ne sont souvent atteints qu'après un temps assez long, de l'ordre de plusieurs heures : nous avons, dans chaque cas, contrôlé leur réversibilité. Disposant d'un jeu de cuves d'épaisseurs comprises entre 0,1 et 8 cm, nous avons vérifié, à 2 % près, que les solutions du colorant suivent la loi de Beer, de 10^{-4} à 10^{-6} mole/l. Les mesures au maximètre ont été effectuées avec une tension de cellule constante,

ce qui a exigé des cuves d'épaisseur variable, spécialement construites dans ce but.

Nous avons travaillé successivement sur des solutions provenant de trois échantillons de vert malachite : un sesquioxalate S_1 commercial $[(C_{23}H_{25}N_2)^+]_2(C_2O_4)^{--} + 2C_2O_4H_2$; un sesquioxalate S_2 hydraté, $S_1 + 2H_2O$, préparé dans notre laboratoire par M. Viel selon la méthode classique, à partir de benzaldéhyde et de diméthylaniline; un carbinol C provenant du même sel, $C_{23}H_{26}N_2O$, longuement recristallisé et incolore (F 107°,5). Avec ces trois échantillons, nous avons observé, en fonction du pH, des modifications homothétiques du spectre visible, les densités optiques se maintenant toujours dans des rapports fixes. Mais dans un tampon de pH 4,9,



le coefficient d'extinction molaire ε_M du maximum à 6170 Å s'est montré égal à environ 68 000 pour S_1, 92 000 pour S_2 et 119 000 pour C. Ces énormes différences entre nos propres résultats (tout comme entre ceux d'autres auteurs) semblent pouvoir être expliquées par la présence d'un taux élevé de sel correspondant du leucodérivé dans les colorants, même lorsque ces derniers ont été soigneusement purifiés et contrôlés par des microanalyses élémentaires avec une précision généralement considérée comme satisfaisante, mais insuffisante pour évaluer une variation du taux d'hydrogène inférieure à une unité de la première décimale.

Les solutions de vert malachite présentent dans le visible deux zones d'absorption que nous désignerons par X et Y. Le maximum de la bande simple X reste fixé à 6 170 Å, quel que soit le pH; celui de Y se déplace entre 4250 et 4550 Å : on a donc affaire, dans ce second cas, à un système complexe de bandes plus ou moins superposées. Les coefficients ε_{MX} et ε_{MY} varient considérablement avec l'acidité du milieu.

Tous les auteurs sont aujourd'hui d'accord pour attribuer l'absorption X à

l'ion mésomère C^+ résultant de la salification de la fonction carbinol, $[(CH_3)_2N-C_6H_4-]_2C^+-C_6H_5$, et nous ne reviendrons pas ici sur la cause de la diminution de ε_{MX} au-dessous de pH 5, sur la formation, étudiée dans divers travaux antérieurs [2], du cation ammonium divalent incolore A^+A^+, $[(CH_3)_2N^+H-C_6H_4-]_2C(OH)-C_6H_5$.

Entre pH 2,5 et 6, l'absorption Y_1 ($\lambda_M = 4253$ Å) *est loin d'être négligeable et évolue parallèlement à* X : le rapport $r = \varepsilon_{MY}/\varepsilon_{MX}$ est sensiblement constant (environ 0,21). Cela semble donner raison à G. N. Lewis et J. Bigeleisen [3] qui affirment que cette bande caractérise le même cation C^+. En effet, il semble logique d'admettre que l'ion ammonium A^+ monovalent

$$(CH_3)_2N^+H - C_6H_4 - C(OH)(C_6H_5) - C_6H_4 - N(CH_3)_2$$

qui coexiste nécessairement avec C^+ dans les solutions aqueuses, n'absorbe pas dans le visible, comme toute autre forme où subsiste le groupement carbinol coordinativement saturé. Par ailleurs, l'hypothèse d'un équilibre entre C^+ et un dimère jaune, tel que

$$[(CH_3)_2N - C_6H_4 -]_2C(C_6H_5) - N^+(CH_3)_2 - C_6H_4 - C^+(C_6H_5) - C_6H_4 - N(CH_3)_2,$$

paraît infirmée par la fixité du rapport r lorsqu'on fait varier la nature du solvant et par la vérification de la loi de Beer, entre de très larges limites, si l'on change la concentration du colorant dans un même tampon modérément acide. En utilisant des cuves larges, jusqu'à 8 cm, nous avons pu étudier l'absorption Y au-dessus de pH 6; *la bande* Y *devient très floue, mais ne disparaît pas plus vite que* X : r augmente. Un examen de l'absorption dans le proche ultraviolet montre qu'en milieu neutre ou modérément alcalin, ce comportement des échantillons examinés résulte de l'apparition d'une bande de λ_M égale à 3640 Å, empiétant sur le visible [4].

Le rapport r augmente aussi lors de la décoloration réversible par un excès d'acide et en même temps, λ_{MY} se déplace pour se fixer à 4476 Å entre pH 1 et 0 (bande Y_2). Le parallélisme entre ce virage et la décoloration aux dépens de C^+ montre que, même dans l'eau, une double ionisation ne provoque pas seulement la formation de l'ion incolore A^+A^+ déjà mentionné, mais aussi celle d'un peu d'ion divalent mixte jaune

$$(CH_3)_2N^+H - C_6H_4 - C^+(C_6H_5) - C_6H_4 - N(CH_3)_2,$$

les concentrations respectives de ces deux cations croissant, lorsque l'acidité augmente, dans un rapport fixe dont l'évaluation sera indiquée dans un exposé ultérieur que nous consacrerons à l'aspect quantitatif des phénomènes observés.

Au-dessous de pH 0, l'absorption X a complètement disparu et la couleur redevient peu à peu très intense, avec une teinte passant du jaune à l'orangé; λ_{MY} se déplace de 4476 à 4546 Å (bande Y_3) et ε_{MY} tend vers un maximum qui

est atteint lorsque la solution renferme au moins 65 % d'acide sulfurique. Ce virage, parfaitement réversible, ne peut être attribué qu'à la formation du cation trivalent où les trois fonctions basiques sont ionisées, à partir des deux ions divalents, jaune et incolore. Vers 85 % d'acide sulfurique et au-delà, on constate une destruction rapide du colorant avec un virage irréversible vers un jaune plus clair, λ_{MY} tendant vers 4349 Å.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, 59 A-64 A.

(2) *a*. P. Rumpf, *Ann. Chim.* [11], 3, 1935, p. 327-442; *b*. S. Bodforss, S. Ahrland et R. Cigèn, *Acta chem. Scand.*, 7, 1953, p. 73-85; *c*. P. Rumpf et M. Gillois, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 118-120.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2102-2106. *Voir* aussi : B. M. Tolbert, G. E. K. Brance et B. E. Berlenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 887-893.

(4) Ces résultats, et notamment la mise en évidence de la bande Y_1, sont, dans leur ensemble, en accord avec les observations de divers auteurs ([2b]), ([3]), mais ils ne confirment pas les faits signalés par F. Kehrmann et M. Sandoz (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 51, 1918, p. 915-922) et plus récemment, par l'un de nous (P. R.) en collaboration avec M. Gillois, (*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 101-103). Diverses interprétations peuvent être envisagées. Les recherches seront poursuivies, le but de cette Note préliminaire étant de décrire notre nouvelle méthode de travail et de signaler les difficultés qu'elle a permis de mettre en évidence : tant que la pureté des échantillons de colorant examinés n'aura pu être établie avec une complète certitude, toute conclusion sur un point controversé risquerait encore d'être prématurée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le point d'ébullition et les forces intermoléculaires*. Note de M. **Stefan Popovici** et Mlle **Mariana Pop**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les recherches concernant les relations entre le point d'ébullition et le poids moléculaire, respectivement le nombre des atomes de carbone et la forme moléculaire, ont permis d'établir des règles et des relations empiriques suffisamment applicables à certaines séries homologues.

Cependant ces règles et relations ont un caractère trop limité et n'offrent aucune indication sur la grandeur des forces intermoléculaires dans un liquide.

Dans cette Note on présente une règle empirique permettant de comparer les forces intermoléculaires à l'aide du rapport entre le point absolu d'ébullition et le poids moléculaire de différentes substances du même poids moléculaire. En même temps on présente une hypothèse sur les forces intermoléculaires.

En admettant que le point d'ébullition est une fonction des forces qui s'exercent entre les molécules du liquide, c'est-à-dire :

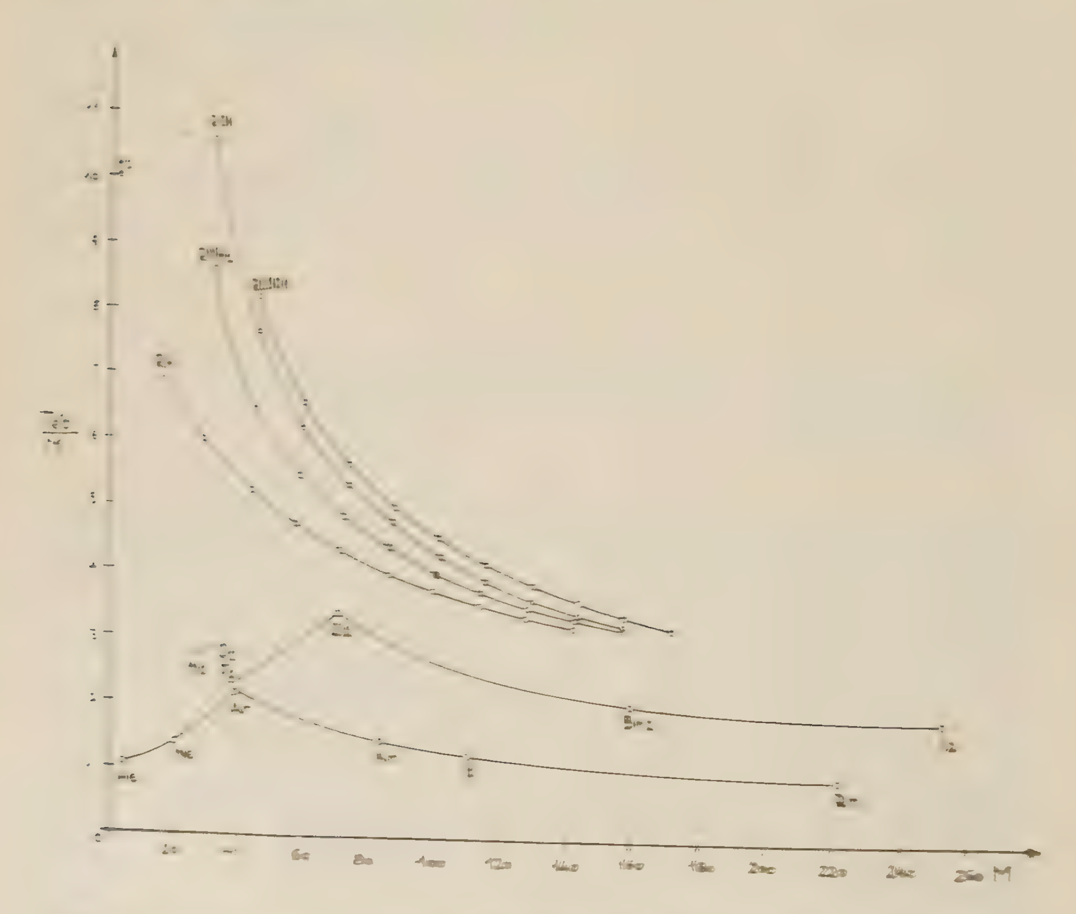
$$T_{eb} = f(F_i)$$

[illegible] de la structure et du poids [illegible] qu'il existe, entre le point [illegible] et le poids moléculaire des substances à structure semblable, des relations de la forme

$$T_{eb} = F(M).$$

J. Walker, Ramage et Sugden (¹) ont trouvé quelques relations empiriques pour la fonction $F(M)$. [illegible] une relation empirique qui fait intervenir aussi la réfraction moléculaire de la substance.

Tandis qu'il est nécessaire de connaître la fonction $F(M)$ pour évaluer les [illegible] que la connaissance du rapport T_{eb}/M pour des substances de même poids moléculaire. [illegible] utilise un graphique et l'on note le rapport T_{eb}/M sur l'ordonnée et le poids moléculaire sur l'abscisse.



Dans les séries homologues on remarque que le rapport T_{eb}/M diminue pen-[illegible] $T_{c} = A\sqrt{M}$, qui peut [illegible]

écrite

$$\frac{T_{éb}}{M} = \frac{A}{\sqrt{M}}.$$

Dans les séries homologues, les forces intermoléculaires s'élèvent graduellement avec le poids moléculaire, mais l'augmentation décroit progressivement, comme l'indique aussi la variation du rapport $T_{éb}/M$ avec M.

Pour justifier ces affirmations on peut se référer aux exemples suivants :

TABLEAU I.

Substance.		C_1.	C_2.	C_3.	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.
RH...........	$\frac{T_{éb}}{M}$	6,97	6,06	5,17	4,72	[illegible]	3,97	3,71	[illegible]	[illegible]	3,14
RNH..........		8,60	6,44	5,45	4,79	4,33	3,99	3,73	3,48	3,32	3,12
ROH..........		10,56	7,62	6,16	5,27	4,45	4,22	3,87	3,60	3,38	3,19
RCOOH......		8,13	6,52	5,59	4,94	4,78	4,12	3,81	3,54	3,33	3,15

TABLEAU II.

Substance.	He.	Ne.	Ar.	Kr.	X.	Rn.	F_2.	Cl_2.
$\frac{T_{éb}}{M}$..............	1,09	1,35	2,19	1,44	1,26	0,95	2,24	3,37

Substance.	Br_2.	I_2.	N_2.	O_2.	H_2O.	D_2O.	H_2.
$\frac{T_{éb}}{M}$..............	2,04	1,8	2,76	2,83	20,71	18,70	10,11

On remarque que les forces intermoléculaires augmentent des paraffines aux acides et que dans la série des paraffines et de leurs dérivés normaux substitués toutes les courbes qui expriment les variations du rapport $T_{éb}/M$ avec le poids moléculaire tendent vers la même limite. Ceci indique que l'effet du groupe substitué domine dans les termes inférieurs et l'effet du radical d'alcoyle dans les supérieurs.

Le rapport $T_{éb}/M$ présente de petites valeurs dans le groupe des gaz nobles, car les forces qui agissent entre leurs molécules à l'état liquide sont faibles. Dans ce groupe on observe une augmentation du rapport $T_{éb}/M$ entre l'hélium à l'argon, tandis que de l'argon au radon la courbe est normale. Sur cette courbe prolongée se situe aussi le point correspondant à la position du fluor, tandis que l'azote et l'oxygène se situent légèrement au-dessus de la courbe. Les forces intermoléculaires de ces substances sont donc comparables à celles de l'argon.

Les valeurs particulièrement petites du rapport $T_{éb}/M$ dans le cas de l'hélium et du néon, c'est-à-dire les forces intermoléculaires très faibles qui agissent entre les molécules de ces éléments, sont la conséquence de leur structure électronique complète. Les molécules de l'azote, de l'oxygène et du fluor ont aussi une structure presque complète, ce qui fait que dans ce cas aussi les forces intermoléculaires sont faibles.

En ce qui concerne tous les autres éléments de l'argon au radon et du chlore

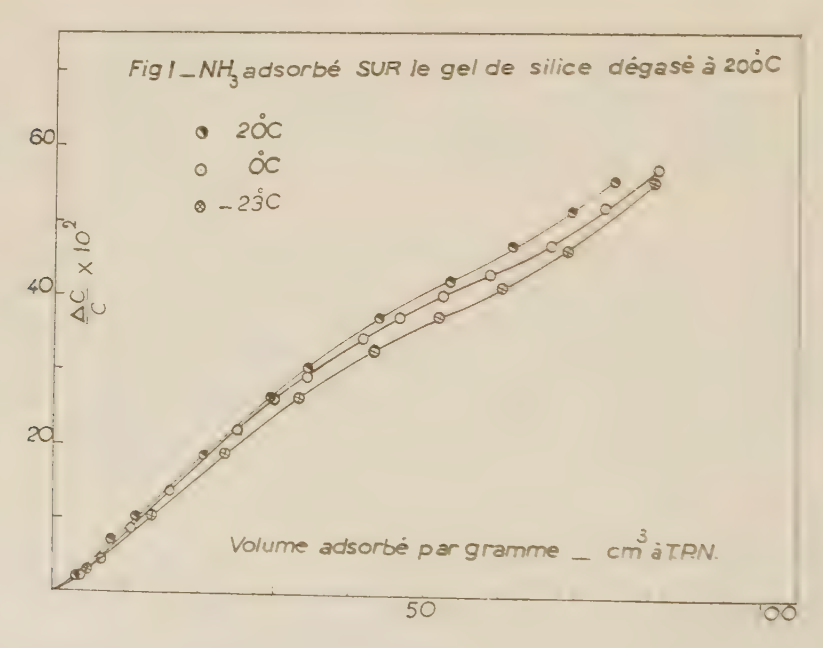
à l'iode, les niveaux électroniques étant incomplets les forces intermoléculaires sont sensiblement plus grandes que dans le cas de l'hélium, du néon et du fluor. Dans le groupe de l'oxygène et de l'azote on observe le même fait.

On peut donc conclure que la valeur des forces intermoléculaires est directement liée à la structure électronique des substances.

(1) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 3, 1935, p. 30.

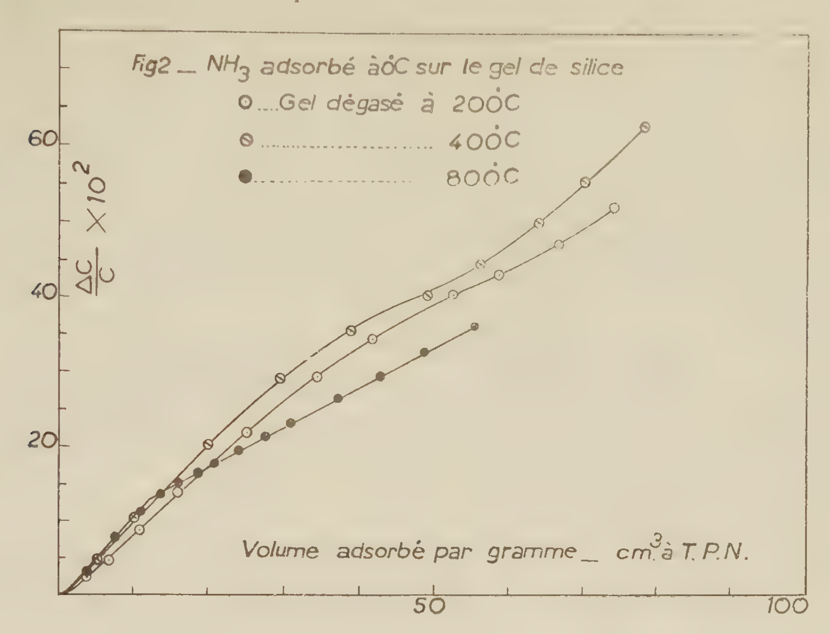
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude diélectrique de l'adsorption de l'ammoniac sur le gel de silice.* Note (*) de M. **GHASSEM KHODADADI**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la chaleur d'adsorption de l'ammoniac sur le gel de silice a montré l'existence de discontinuités dans la variation de celle-ci en fonction des quantités adsorbées (1). Nous avons entrepris l'étude de ce phénomène par la mesure, au cours de l'adsorption, de la variation ΔC de la capacité électrique d'une cellule contenant le gel. Nos mesures de capacité sont faites par la méthode de double battement à la fréquence de 3,5 Mc. Nous nous bornons ici à donner les résultats de ces mesures, les détails relatifs à la technique expérimentale seront donnés ailleurs.

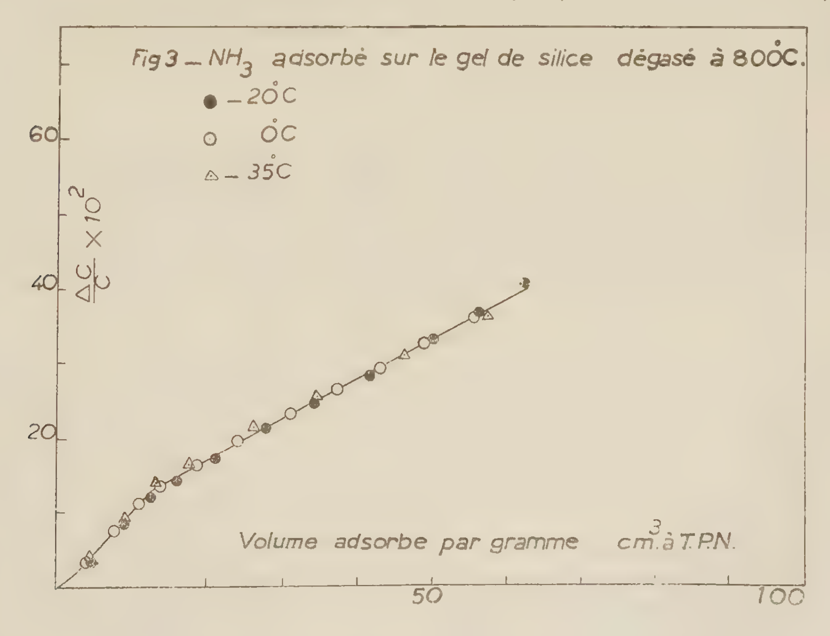


Les courbes de la figure 1 représentent la variation ΔC/C en fonction des volumes adsorbés V pour l'ammoniac adsorbé, à trois températures différentes, sur un gel dégazé à 200° C. Ces courbes indiquent une variation notable, mais progressive, de la pente ΔC/ΔV à partir d'un volume adsorbé compris entre 25

et 30 cm³/g du gel. Il est à noter aussi que dans ce cas, la polarisation augmente légèrement avec la température.



La figure 2 montre les courbes ($\Delta C/C$, V) tracées à une même température de 0° C pour des gels dégazés à 200, 400 et 800° C. Elles nous renseignent sur l'influence des radicaux OH présents dans le gel (OH de constitution), sur la



polarisation de l'ammoniac adsorbé, lequel serait susceptible de former des liaisons chimiques avec ces OH [1]. Pour le silicagel dégazé à 800° C où le

nombre des OH résiduels est négligeable, la courbe ($\Delta C/C, V$) est formée de deux parties rectilignes, le changement brusque de pente ayant lieu pour un volume adsorbé de l'ordre de 13 cm^3/g. Les résultats des mesures à trois températures différentes montrent d'ailleurs que dans ce cas, la polarisation est pratiquement indépendante de la température.

Nous avons étudié également l'adsorption de la méthylamine et du propane. Le comportement du premier gaz est comparable à celui de l'ammoniac avec cette différence qu'ici la polarisation dépend plus fortement de la température. Il est à remarquer qu'aussi bien pour l'ammoniac (²) que pour la méthylamine adsorbés sur le gel dégazé à 200°C, on trouve une augmentation de $\Delta C/C$ avec la température.

Les courbes relatives au propane adsorbé sur un gel dégazé à 200°C sont formées de deux parties rectilignes et des mesures faites à — 23 et — 43°C montrent que la polarisation ne varie pas sensiblement avec la température. Ces derniers résultats confirment les études d'autres auteurs concernant des gaz non polaires (³), (⁴).

Il faut enfin signaler que, dans tous les cas étudiés par nous, le volume adsorbé pour lequel a lieu le changement de pente, reste très inférieur au volume de monocouche calculé par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(¹) J. Bastick, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1279.

(²) L. N. Kurbatov, *Zur Fizicheskoi Khimi*, 28, n° 2, 1954, p. 287.

(³) R. McIntosh, E. K. Rideal et J. A. Snelgrove, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 208, 1951, p. 292.

(⁴) R. McIntosh et E. W. Channen, *Canda. J. Chem.*, 33, 2, 1955, p. 172.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influences respectives de l'oxygène et de l'azote dissous dans les solutions d'iodure de potassium soumises à l'oxydation par ultrasons.* Note (*) de MM. Henri Guéguen, Pierre Renaud et Norbert Ségard, présentée par M. Jean Cabannes.

Le rapport $\mu I(O_2)/\mu I(N_2)$ des quantités d'iode dégagées en présence d'oxygène et d'azote respectivement est toujours supérieur à un. Il croît jusqu'à 4 lorsque la concentration en IK croît de 0,10 à 15 %.

Des études antérieures (¹), (²) ont montré que les solutions aqueuses de IK saturées d'air dégagent une quantité d'iode presque indépendante de leur concentration C, du moins jusqu'à des valeurs de C atteignant 10 %. Le but de ces nouvelles recherches a été de séparer les rôles que jouent respectivement l'oxygène et l'azote dans cette oxydation de l'anion iodhydrique, qui est une réaction générale comme nous le publierons prochainement.

Appareillage. — La fréquence est toujours de 960 kc/s, mais dans le premier cas ([1]) la solution était irradiée dans une éprouvette de verre mince, à fond rond, alors que dans le deuxième ([2]) et dans le troisième cas, ici traité, la puissance quadruple de 90 watts ([3]) est appliquée au fond de polythène d'un vase à parois épaisses, incapable de fortes vibrations radiales ([4]). La transparence ultrasonore n'en est pas moins double grâce à la minceur de la paroi de polythène, qui présente par ailleurs des inconvénients sur lesquels nous reviendrons dans une prochaine publication.

Technique. — Les solutions de IK initialement neutres ont été soumises d'abord à un dégazage par ébullition sous le vide produit par une trompe à eau. Elles ont été saturées à froid du gaz choisi, puis transvasées dans l'éprouvette d'ultrasonation, qui était maintenue bouchée hermétiquement pour éviter toute entrée d'air pendant les dix minutes de traitement portant sur 100 cm^3.

L'iode a été dosé en présence de thiodène par l'hyposulfite centinormal au moyen d'une microburette, en sorte que le volume de $S_2O_3Na_2$ exprimé en centimètres cubes est le dixième du nombre de micro-atomes grammes d'iodes notés μI.

Le tableau ci-contre rapporte les séries de deux mesures avec N_2 et de trois mesures avec O_2. La dernière colonne met en évidence le rapport des dégagements en présence de chacun des deux gaz. On voit que ce rapport atteint largement la valeur 4.

Concentration C de IK (%).	Centimètres cubes de $S_2O_3Na_2$. Azote. Expériences n° 1.	n° 2.	Moyenne.	Oxygène. Expériences n° 1.	n° 2.	n° 3.	Moyenne.	Rapport $\frac{\mu I(O_2)}{\mu I(N_2)}$.
0,1......	0,25	0,20	0,22	0,50	0,48	0,51	0,50	2,2
1........	0,80	0,85	0,83	1,10	1,20	0,90	1,00	1,2
2........	0,89	0,88	0,89	1,51	1,48	1,50	1,50	1,7
3........	1,10	0,90	1,00	1,68	1,71	1,70	1,70	1,7
4........	0,96	1,12	1,04	1,98	2,10	2,00	2,00	1,9
5........	1,15	1,10	1,12	2,10	2,40	2,20	2,20	2
6........	1,10	1,12	1,11	2,39	2,40	2,41	2,40	2,2
8........	0,92	0,98	0,95	2,98	3,10	3,00	3,00	3,2
10........	0,90	0,88	0,89	3,40	3,40	3,40	3,40	3,8
12........	0,84	0,88	0,86	3,50	3,70	3,60	3,67	4,2
15........	0,86	0,82	0,84	3,70	3,60	3,60	3,63	4,3

Conclusions. — 1° Avec N_2 nous retrouvons les résultats des auteurs ([1]) et ([2]), c'est-à-dire la quasi-indépendance de μI à l'égard de C.

2° Avec O_2 le dégagement croît d'abord avec C pour atteindre vers 12 % un maximum ou un palier. Des recherches poursuivies par l'un de nous à 25 W ([1]) font présumer un palier qui se maintiendrait encore pour des solutions saturées à 60 % contenant 100 g de IK dissous par 70 g de H_2O, de densité 1,70.

(*) Séance du 17 décembre 1956.

([1]) P. Renaud, *Thèse Sc. Phys.*, Paris, 1954, série A, 2661, n° 3533, chap. 8; Extraits dans le *Journal de Chimie-Physique*, 50, 1953, p. 156 et 52, 1955, p. 344.

([2]) N. Ségard, Th. Lemaitre et P. Verhoye, *Contribution à l'étude de l'oxydation des solutions d'iodure de potassium par ultrasons* (Communication à la Société Scientifique de Bruxelles, 8 novembre 1956).

([3]) P. Verhoye, *Diplôme d'Études supérieures*, Lille, 1955.

([4]) A. Dognon et Y. Simonot, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 486.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques* (XIV). *Transposition allylique tertiaire-secondaire.* Note (*) de Mlle **Viviane Lévy** et M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir des magnésiens vinyliques on a préparé quatre couples d'alcools α-éthyléniques métamères (tertiaires et secondaires) en vue d'une généralisation de la transposition allylique.

Le passage des vinyl carbinols (I) aux alcools allyliques substitués primaires (II),

$$\underset{\text{(I)}}{RR'C(OH).CH{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{(II)}}{RR'C{=}CH.CH_2OH}$$

a donné lieu à un grand nombre de travaux maintenant classiques, que le carbinol (I) soit tertiaire ou secondaire (R'=H).

Par contre, les relations entre les carbinols à groupement vinyle substitué (III) et leurs isomères (IV) n'ont pas encore été précisées,

$$\underset{\text{(III)}}{RR'C(OH)CH{=}CH.CH_3} \rightarrow \underset{\text{(IV)}}{RR'C{=}CH.CHOH.CH_3}$$

Nous avons préparé divers couples d'alcools métamères purs à partir des magnésiens vinyliques. Les alcools (III) s'obtiennent en traitant une cétone par le magnésien du bromo-1-propène :

$$RR'C{=}O + BrMg.CH{=}CH.CH_3 \rightarrow RR'C(OH).CH{=}CH.CH_3$$

N°	Formule brute.	R.	R'.	Rdt (%).	$É_p$ (°C).	D_t (°C).	n_t (°C).	Analyse (%).		
									Tr.	Calc.
1 (*)...	$C_6H_{12}O$	CH_3	CH_3	75	$117\text{–}9/_{760}$	$0,8375/_{20}$	$1,4337/_{19}$	–	–	–
2.....	$C_{11}H_{14}O$	CH_3	C_6H_5	80	$86/_2$	$0,9947/_{18}$	$1,5327/_{18}$	C	81,36	81,48
								H	8,55	8,64
								O	10,09	9,88
3.....	$C_{10}H_{20}O$	CH_3	C_5H_{11}	77	$91/_{18}$	$0,8420/_{20}$	$1,4473/_{20}$	C	76,94	76,96
								H	13,02	12,82
4.....	$C_{10}H_{20}O$	C_2H_5	C_4H_9	83	$90,5/_{19}$	$0,8448/_{22}$	$1,4480/_{22}$	C	76,25	76,96
								H	13,03	12,82
								O	10,71	10,24

(*) Seul l'alcool n° 1 semble avoir été décrit ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]).

Les carbinols métamères (IV) résultent de la condensation de CH_3CHO avec le magnésien vinylique approprié :

$$RR'C{=}CHMgBr + CH_3CHO \rightarrow RR'C{=}CH.CHOH.CH_3$$

N°.	Formule brute.	R.	R'.	Rdt (%).	E_p (°C).	D_t (°C).	n_t (°C).		Analyse (%) tr.	calc.
1 (a)...	$C_6H_{12}O$	CH_3	CH_3	81	138-9/760	0,8417/20	1,4401/20		–	–
2 (b)...	$C_{11}H_{14}O$	CH_3	C_6H_5	85	100-1/0,8 F 61,5	–	–	C	81,87	81,48
								H	8,63	8,64
								O	9,92	9,88
3 (c)...	$C_{10}H_{20}O$	CH_3	C_5H_{11}	–	91/18	0,8463/20	1,4499/20	C	76,82	76,96
								H	12,77	12,82
4 (d)...	$C_{10}H_{20}O$	C_2H_5	C_4H_9	–	92/13	0,8430/21	1,4508/21	C	77,14	76,96
								H	12,56	12,82
								O	10,63	10,24

([a]) Cet alcool a été très étudié ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), ([9]). Il nous a donné un paranitrobenzoate F 72 (alcool à 95°). Analyse : $C_{13}H_{15}O_4N$, calculé %, C 62,65; H 6,02; O 25,70; N 5,62; trouvé %, C 62,52; H 6,56; O 25,85; N 5,76.

([b]) Recristallisé dans l'alcool.

([c]), ([d]) Ces alcools n'ont été obtenus que par transposition allylique.

Les points d'ébullition des alcools secondaires (IV) sont plus élevés que ceux de leurs métamères tertiaires de 10 à 20°. Leur spectre infrarouge est caractérisé par une bande particulièrement intense située vers 1070 cm^{-1} et une plus faible vers 960 cm^{-1}.

Tandis que l'alcool liquide [(III), n° 2] présente une faible absorption dans l'ultraviolet à 2390 Å, son métamère cristallisé [(IV), n° 2] révèle une absorption environ cinq fois plus intense à 2437 Å.

Les alcools tertiaires (III) sont caractérisés au point de vue infrarouge par une bande intense située vers 971 cm^{-1} et une autre vers 710 cm^{-1}.

Le passage direct (III) → (IV) est possible sous l'influence des acides dilués mais avec un faible rendement (15-30 % avec ClH, 0,01 N) dû principalement à la facile déshydratation de ces composés.

SO_4H_2 N, provoque l'isomérisation :

[(III), n° 2] liquide → [(IV), n° 2] cristallisé

avec un rendement de 50 %.

Contrairement aux données de la littérature ([1]), ([10]), ([11]) les alcools (III) donnent avec l'anhydride acétique des acétates (Rdt 25-60 %) qui sont cependant ceux de (IV), car par saponification on isole des alcools (IV) purs (spectres infrarouges) et l'on sait que cette réaction se fait sans transposition.

(*) Séance du 17 décembre 1956.

([1]) Gry, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 3, 1908, p. 378.
([2]) Van Keersbilk, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 38, 1929, p. 207.
([3]) Kohler, *Amer. Chem. J.*, 38, 1907, p. 526.
([4]) Kyriades, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 662.

(⁶) H. Normant, *Comptes rendus* 240, 1955, p. 214.
(⁶) Courtot, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 35, 1906, p. 664.
(⁷) Charkin et Brow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 122-5.
(⁸) Ipatjew, *J. für Prakt. Chem.*, (2), 59, 1899, p. 536.
(⁹) Kyriades, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 994.
(¹⁰) Grignard et Dubien, *Ann. Chim.*, (10), 2, 1924, p. 294-7.
(¹¹) Grignard et Fluchaire, *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 40.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de quelques hydroxybenzaldéhydes substitués.* Note (*) de MM. **Philippe Traynard** et **André Robert**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les travaux de I. A. Pearl [1] sur l'oxydation de la vanilline ont montré que cette substance s'oxyde facilement en acide vanillique lorsqu'on opère en milieu basique (NaOH 1,5 N) et en présence d'oxyde d'argent.

A. Scipioni [2] a montré que l'agent d'oxydation est l'oxygène de l'air et que le catalyseur peut aussi être du carbonate de baryum ou de magnésium.

Nous avons cherché quels sont, pour certains hydroxybenzaldéhydes, les produits d'oxydation en milieu acide (par des oxydants du type classique tels que bichromate de potassium sulfurique) et ceux obtenus en milieu basique suivant la technique de I. A. Pearl.

1° Le benzaldéhyde lui-même, lorsqu'il est débarrassé soigneusement de ses peroxydes, ne s'oxyde que difficilement en milieu acide — mais il fournit au contraire l'acide benzoïque très rapidement en milieu basique et en présence de catalyseur.

2° *L'aldéhyde parahydroxybenzoïque* n'est oxydé par le mélange sulfochromique qu'à chaud et lentement en fournissant un polymère (M = 1200). On retrouve dans ce polymère un groupement carbonyle pour deux noyaux, l'autre fonction aldéhyde ayant été oxydée en acide. Au contraire en milieu basique on obtient très rapidement et avec 90 % de rendement l'acide correspondant.

3° *Nitro-3-hydroxy-4-benzaldéhyde.* — Cet aldéhyde ne s'oxyde que très difficilement en milieu acide (8 h à 100° C) en fournissant un mélange d'acide nitro-3-hydroxy-4-benzoïque et d'aldéhyde inchangé.

En milieu basique, l'oxydation est très facile et normale.

4° *Vanilline.* — Le traitement de cet aldéhyde en milieu acide fournit [illegible] un produit de condensation qui s'est révélé être la déhydro-5-5'-divanilline (F 142° C). Ce dimère porte encore deux fonctions aldéhydes. Si l'on essaie une oxydation plus poussée on obtient uniquement un dégagement de gaz carbonique la fonction aldéhyde n'étant pas oxydée en acide.

Au contraire en milieu basique, l'oxydation est très rapide — l'acide vanillique est obtenu avec un excellent rendement.

5° *Aldéhyde vératrique.* — Ici la dimérisation précédente est rendue impossible aussi l'action du mélange sulfochromique se borne-t-elle à une oxydation très lente en acide vératrique accompagnée de destruction totale de la molécule. Comme précédemment, en milieu basique, l'oxydation est très facile.

6° *nitro-5 vanilline.* — L'oxydation en milieu acide est rigoureusement impossible, l'aldéhyde étant complètement oxydée en gaz carbonique sans trace de formation d'acide. Mais en milieu basique on a encore l'oxydation attendue très rapide, le rendement est excellent.

Nous avons donc mis en évidence sur quelques exemples que les hydroxybenzaldéhydes pouvaient fréquemment être difficiles à oxyder suivant les méthodes classiques (mélange sulfochromique) soit qu'ils soient complètement détruits soit qu'il y ait polymérisation, alors que tous, en milieu basique et en présence d'un catalyseur (oxyde d'argent ou carbonate de baryum), étaient transformés rapidement en acide correspondant par l'oxygène de l'air.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1100.

(2) *Atti mem. Accad. potavina Sc. lettere et arti*, 64, 1951-1952, p. 94.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches spectrographiques dans le groupe de l'anthracène. Absorption des acyl-9 anthracènes et de leurs dérivés azotés.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

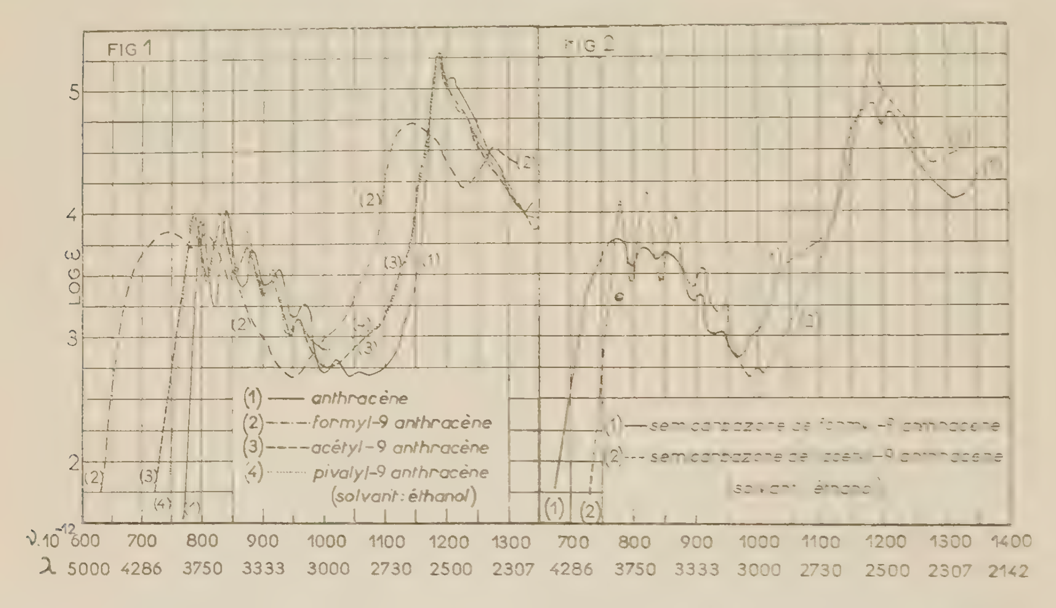
Le comportement spectral des acyl-9 anthracènes est différent de celui des isomères 1 et 2; le « couplage » entre le noyau et le groupement fonctionnel est plus atténué. Toutes les cétones et leurs dérivés azotés sont « transparents ». Cette sensibilité aux influences stériques tient, sans doute, à un état électronique particulier du carbone 9, intercalé entre deux chaînons quaternaires communs à deux cycles.

Nous avons décrit dans des Notes antérieures [1] l'absorption des acyl-2 et acyl-1 anthracènes ainsi que celle de leurs oximes. Le comportement spectral de ces substances nous avait permis de conclure que l'état électronique de l'atome de carbone 2 de l'anthracène était celui d'un carbone benzénique, tandis que l'atome de carbone 1 avait une configuration électronique semblable à celle du carbone α du naphtalène.

Afin de compléter ces recherches nous avons étudié, dans le même esprit, les spectres d'absorption de quelques acyl-9 anthracènes et de leurs dérivés fonctionnels (oximes, semicarbazones, etc.) et nous avons

pu constater, une fois de plus, que les anthracènes *méso*-substitués présentent certaines particularités qui les différencient nettement de leurs isomères de position.

Nous décrirons ici, très brièvement, l'essentiel de nos résultats en donnant les courbes d'absorption du formyl-9, de l'acétyl-9 et du pivalyl-9 anthracène ainsi que celles des semicarbazones des deux premières substances. (L'inertie chimique de la cétone α-triméthylée n'a pas permis la préparation de ses dérivés azotés. Notons que même les cétones non ramifiées, telles que l'acétyl-9 ou le propionyl-9 anthracène, ne réagissent ni avec l'hydroxylamine ni avec la semicarbazide et que nous avons obtenu leurs oximes et leurs semicarbazones indirectement, à partir des cétimines correspondantes).



L'introduction sur l'atome de carbone 9 de l'anthracène d'un groupement carbonyle aldéhydique produit, du point de vue spectral, un effet de conjugaison qui se manifeste par un fort déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, une diminution notable de l'intensité, surtout dans l'ultraviolet le plus lointain, et une résolution partielle de la structure fine dans la partie la plus proche du visible (cf. *fig.* 1, courbes 1 et 2). Ce « couplage » entre la fonction et le noyau cesse dès qu'on remplace l'hydrogène aldéhydique par un radical alcoyle. Ici toutes les cétones sont du type « transparent ». L'acétyl-9 anthracène et son homologue supérieur à radical alcoyle arborescent, le pivalyl-9 anthracène, ont des absorptions quasi identiques (cf. *fig.* 1, courbes 3 et 4). Abstraction faite d'un très léger effet bathochrome, leurs spectres sont semblables à celui de l'hydrocarbure.

Sur la figure 2 sont tracées les courbes d'absorption des semicarbazones du formyl-9 et de l'acétyl-9 anthracène. Dans le cas du composé cétonique, le remplacement du groupement carbonyle par la fonction azométhinique s'accompagne simplement d'une légère élévation de l'intensité d'absorption et d'une accentuation de la structure fine de la bande la plus proche du visible, comme l'illustre la comparaison de la courbe de l'acétyl-9 anthracène avec celle de sa semicarbazone (cf. *fig.* 1, courbe 3 et *fig.* 2, courbe 2). Pour le dérivé aldéhydrique, qui appartient, comme nous venons de le voir, au type « absorbant », le passage à la semicarbazone donne lieu à un relâchement partiel de la conjugaison qui se manifeste dans le spectre par un effet hypsochrome général et par une exaltation de la structure fine dans laquelle on reconnaît déjà, sous une forme ébauchée, toutes les petites bandes de l'anthracène (cf. *fig.* 1, courbe 2 et *fig.* 2, courbe 1).

L'étude spectrographique de nombreux dérivés anthracéniques autres que les acyl-anthracènes a montré que pour un substituant donné le « couplage » qui s'exerce entre ce substituant et le noyau décroît en général quand on passe de la position 2 à la position 1, puis à la position 9. Or du point de vue de leur aptitude réactionnelle les acyl-anthracènes isomères se rangent dans le même ordre. Ce parallélisme entre les propriétés spectrales et chimiques va encore plus loin car dans une série déterminée ce sont les homologues « absorbants » qui ont la réactivité la plus marquée vis-à-vis de l'hydroxylamine, de la semicarbazide, etc.

Le caractère particulier des acyl-9 anthracènes, qui se manifeste par leur faible réactivité et leur grande aptitude au « découplage », laisse supposer que l'état électronique de l'atome de carbone *méso* est différent de celui des atomes de carbone 1 et 2. Les chaînons quaternaires communs à deux cycles qui l'encadrent jouent un rôle comparable à celui de deux groupements alcoyles dans un dérivé benzénique *ortho*-dialcoylé.

(1) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2425; 243, 1956, p. 2097.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aldéhydes cinnamiques à partir d'acétals et de benzaldéhyde en présence d'échangeurs de cations et d'anions.* Note de M. **Pierre Mastagli** et M[lle] **Germaine Lagrange**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le présent travail, nous montrons que les échangeurs de cations et d'anions, mélangés intimement, jouent chacun leur rôle, indépendamment l'un de l'autre. Les échangeurs de cations catalysent l'hydrolyse de l'œnanthacétal en alcool et œnanthol alors que les échangeurs d'anions catalysent la condensation de l'œnanthol sur le benzaldéhyde par perte d'une molécule d'eau.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'alcools aliphatiques pour aboutir aux benzacétals.

D'une part, nous pensions que les échangeurs de cations, jouant le même rôle que les catalyseurs acides, pourraient détruire les œnanthacétals en formant l'alcool correspondant et l'œnanthol. D'autre part, un travail très complet [2] a démontré qu'un mélange d'œnanthol et de benzaldéhyde en présence d'échangeurs d'anions donne deux produits : l'œnanthylidène-œnanthol et l'aldéhyde α-amyl-cinnamique.

Nous avons donc pensé qu'un mélange d'œnanthacétal et de benzaldéhyde en présence d'échangeurs de cations et d'anions donnerait en fin de réaction l'alcool correspondant et l'aldéhyde α-amyl-cinnamique. Il nous semblait que l'œnanthylidène-œnanthol ne pouvait se former que difficilement, la fonction aldéhyde se trouvant bloquée sous forme d'acétal.

Nous avons travaillé en faisant réagir différents œnanthacétals sur le benzaldéhyde en présence d'un échangeur de cations fort (Allasion CS) et d'un échangeur d'anions fort (IR 400). Nous avons chauffé le mélange au bain d'huile en éliminant, dans un Dean Stark, l'alcool correspondant au fur et à mesure de sa formation. Dès qu'il ne se forme plus d'alcool, on cesse le chauffage, on sépare les échangeurs de cations et d'anions par simple filtration, on lave les échangeurs à l'alcool méthylique et l'on distille.

	Quantités mises en réaction (g)				Rendement %	
			échangeurs			
Acétal employé.	Acétal.	Benzaldéhyde.	cations.	anions.	ald. α-amyl-cinnamique.	benza-cétal.
Diméthylœnanthacétal.....	17	12	3	3	17,4	0
Diéthylœnanthacétal.......	50	28	8	8	24,4	0
Dipropylœnanthacétal......	50	25	8	8	25,2	0
Dibutylœnanthacétal.......	33	14	5	5	37,5	0
Diisoamylœnanthacétal.....	23	11	3,5	3,5	28,6	0
Dihexylœnanthacétal......	33	12	4,5	4,5	21,8	traces
Diheptylœnanthacétal......	68	22	9	9	19,1	10
Dilaurylœnanthacétal......	25	5	3	3	0	0

On remarquera que :

1° Chaque échangeur joue bien son rôle. En effet lorsqu'on chauffe un mélange de dibutylœnanthacétal et d'aldéhyde benzoïque avec de l'échangeur de cations (All CS) seulement, on n'obtient que de l'alcool butylique et de l'œnanthylidène-œnanthol. Il n'y a que des traces d'aldéhyde α-amylcinnamique. La présence d'échangeur d'anions est donc nécessaire;

2° Le rendement maximum en aldéhyde α-amylcinnamique s'obtient à partir du dibutylœnanthacétal;

3° Pour les œnanthacétals inférieurs, nous avons obtenu moins d'aldéhyde

α-amylcinnamique. Il est probable que la réaction se fait bien à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'alcool correspondant qui s'élimine durant la réaction ;

4° Pour les œnanthacétals supérieurs, le rendement est également inférieur à celui obtenu à partir du dibutylœnanthacétal. Il se peut que, par exemple, lorsque le diheptylœnanthacétal est hydrolysé, la température ne soit pas assez élevée pour éliminer l'alcool heptylique. On a alors de l'aldéhyde α-amylcinnamique et du diheptylbenzacétal qui, sans doute, se forme plus facilement que le diheptylœnanthacétal ;

5° Les œnanthacétals très lourds ne réagissent pas dans le même sens. Il y a décomposition partielle mais pas de condensation.

En conclusion, les œnanthacétals légers donnent les équations (I) et (II).

Les œnanthacétals moyens donnent les équations (I), (II) et (III).

Les œnanthacétals lourds donnent l'équation (I).

$$CH_3(CH_2)_5CH\begin{cases}O(CH_2)_6CH_3\\O(CH_2)_6CH_3\end{cases} + H_2O \rightarrow CH_3(CH_2)_5CHO + 2CH_3(CH_2)_5CH_2OH$$

(I)

$$CH_3(CH_2)_5CHO + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH{=}\underset{\substack{|\\(CH_2)_4\\|\\CH_3}}{C}CHO + H_2O \quad (^2)$$

(II)

$$C_6H_5CHO + CH_3(CH_2)_5CH_2OH \rightarrow C_6H_5CH\begin{cases}O(CH_2)_6CH_3\\O(CH_2)_6CH_3\end{cases} + H_2O \quad (^1)$$

(III)

(1) LAGRANGE, MASTAGLI et ZAFIRIADIS, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 616.

(2) DURR, *Thèse*, Paris, 1954.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du formaldéhyde sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine dans l'acide ou l'anhydride acétique.* Note de M. **JEAN GARDENT**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le trioxyméthylène réagissant sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine dans l'acide acétique conduit à la N-acétyl phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine. Dans l'anhydride acétique, on obtient quatre substances dont l'une de caractère neutre résulte de l'ouverture du cycle azoté.

Nous avons précédemment montré que le fomaldéhyde et l'acide formique agissant simultanément sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine

[illegible]

Faisant réagir sur la même di[illegible] [illegible]

[illegible] lesquels le cycle azoté est ouvert ou non.

[illegible]

I. [illegible] III.

[illegible]

1° De la fraction neutre, une substance, quantitativement la plus i[illegible] [illegible]

[illegible] nous réservons de revenir.

[illegible]

La séparation des fractions acide et basique a été réalisée suivant les voies [illegible]

[illegible] surprise, nous avons obtenu dans ces conditions la pseudooxime de phényl-1

diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (IV) que nous avions précédemment obtenu par action directe de l'hydroxylamine sur la dihydroisoquinoléine (²).

C_2H_5O C_2H_5O NH—COCH_3 CO C_6H_5
(III)

C_2H_5O C_2H_5O NH —NHOH H

2° La substance basique en cristaux incolores F 111-112°, est une base tertiaire donnant un iodoéthylate F 170-172° et un iodométhylate 172-175°.

3° Le produit de caractère acide se présente en cristaux incolores F 175° insolubles dans l'eau et les acides dilués solubles dans les alcalis et les solutions de carbonates alcalins. Dans la potasse amylique il se transforme en un autre composé acide F 295°, lequel régénère le produit initial sous l'action du chlorure de benzoyle. Nous interprétons ces réactions de la façon suivante : le produit F 175° (V) résulte de la fixation d'une molécule d'acide acétique sur la double liaison en 1-2 de la dihydroisoquinoléine suivie d'amidification interne. Le caractère acide de ce produit serait dû à l'électronégativité du groupe méthylénique. Cette lactame s'ouvre sous l'action des alcalis pour donner l'acide (VI).

C_2H_5O C_2H_5O N CO CH_2 C_6H_5
(V)

KOH / C_6H_5COCl

C_2H_5O C_2H_5O NH CH_2—COOH C_6H_5
(VI)

(¹) J. Gardent, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1042.
(²) J. Gardent, *Annales de Chimie*, 10, 1955, p. 413.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cas particuliers d'empêchement stérique*. Note de MM. **Jean Jacques** et **Lam Chanh Binh**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs montrent, sur trois séries d'exemples, que si, dans un cycle benzénique, un groupe méthoxyle est placé entre un substituant (CH_3, NO_2) et une fonction ester ou méthylcétone, cette dernière voit sa réactivité diminuée. Ils attribuent cet effet à l'empêchement stérique supplémentaire provoqué par la restriction de rotation du méthoxyle.

Considérons trois substituants vicinaux 1, 2 et 3 situés sur un cycle benzénique : on sait qu'une fonction placée en 2(—CO—R, —COOR, etc.) verra,

par suite de l'encombrement apporté par ses deux voisins, sa réactivité généralement diminuée. On sait également que lorsque 2 est un phényle, la libre rotation de ce dernier pourra être entravée au point de donner lieu, dans certains cas, à une nouvelle forme d'isomérie (stéréochimie des dérivés du diphényle). Si, dans ce dernier exemple, on envisage l'ensemble des interactions réciproques auxquelles sont soumis 1, 2 et 3, et si l'on admet que 1 et 3 fonctionnent comme des *butoirs*, on peut prévoir que la réactivité éventuelle de 1 sera sous la dépendance stérique de 2, lui-même directement influencé par la présence de 3.

Ces considérations générales nous ont amenés à examiner le cas où 2 est un méthoxyle dont la libre rotation autour de la liaison $>C-O-$ peut être gênée par les deux substituants 1 et 3, et à étudier les répercussions de cet empêchement sur la réactivité d'une fonction en 1.

1° Nous avons mesuré les vitesses de saponification alcaline de trois esters I, II et III; ce dernier possède, de même que II, un méthyle en méta de la fonction ester : il a été étudié comparativement pour fournir une indication sur l'importance des facteurs qui, sans être de nature stérique, peuvent influer éventuellement sur la vitesse de saponification.

A 50°, en milieu hydroalcoolique à 50 % et pour des solutions 0,02 M en soude et en esters, les valeurs de k (en minutes) sont respectivement de $2,4(\pm 0,2).10^{-3}$ pour I, de $2,2(\pm 0,1).10^{-3}$ pour III, et de $1,6(\pm 0,1).10^{-3}$ pour II.

OCH_3 (2), 3, 1 $-CO_2CH_3$ — I

OCH_3, CH_3-, $-CO_2CH_3$ — II

OCH_3, $-CO_2CH_3$, CH_3 — III

2° Dans les mêmes conditions que précédemment, mais à 22°, les deux esters IV et V fournissent des valeurs de k égales à $1,6(\pm 0,1).10^{-3}$ pour IV, et à $3,6(\pm 0,1).10^{-3}$ pour V.

3° Dans le cas des cétones VI, VII et VIII, on a comparé leurs vitesses d'oximation, mesurées suivant la technique de Vavon et Anziani [1] légèrement modifiée. A la température ordinaire et en solution 0,02 M (dans l'alcool à 50 %) les temps de demi-réactions sont respectivement de 15 et 17 mn pour VI et VIII, et de 30 mn pour VII.

Il ressort donc de ces données qu'effectivement l'*empêchement stérique que*

subit une fonction située sur un noyau benzénique est sensiblement plus important lorsqu'un méthoxyle en 2 est lui-même gêné par un substituant en 3.

IV: OCH_3, NO_2—, —CO_2CH_3

V: OCH_3, —CO_2CH_3, NO_2

VI: OCH_3, —$COCH_3$

VII: OCH_3, CH_3—, —$COCH_3$

VIII: OCH_3, —$COCH_3$, CH_3

Verkade et ses collaborateurs ([2]) ont réussi sous le nom d' « effet orthoxylène » une série de faits auxquels nos expériences peuvent faire songer. Ils ont en effet montré que l'effet stérique d'un méthyle en ortho d'un substituant nucléaire est augmenté si ce méthyle est lui-même voisin d'un autre méthyle (ce qui constitue un arrangement qu'on retrouve dans l'orthoxylène). Dans la plupart des cas étudiés, cet effet orthoxylène est envisagé comme un effet stérique de mésomérie; toutefois pour interpréter la différence des vitesses de saponification des *p*.nitranilides des acides 2.3 et 2.5 diméthylbenzoïques les auteurs invoquent l'empêchement stérique classique ([3]).

S'il nous semble, à l'examen des modèles moléculaires, que dans l'effet orthoxylène la compression des méthyles est sans doute le phénomène le plus important, dans les exemples que nous proposons, c'est bien la restriction de rotation du méthoxyle qui apparaît le plus nettement.

Quoi qu'il en soit, puisque ces interactions entre trois substituants vicinaux peuvent avoir des origines et des conséquences diverses (empêchement de coplanéité, inhibition de mésomérie, empêchement stérique classique, etc.) il conviendrait sans doute de rassembler sous le terme plus général d'*effet stérique* 1.2.3 ces phénomènes dont nous poursuivons l'étude, et dont l'effet orthoxylène n'est sans doute qu'un cas particulier.

([1]) *Voir* G. Vavon, R. Dulou et N. Lozac'h, *Manipulation de Chimie organique*, Masson édit., Paris, 1946, p. 43.

([2]) *Voir* en particulier R. Van Helden, P. E. Verkade et B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 39.

([3]) Ng Tet Soei, P. E. Verkade et B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 60.

[illegible] la hibonite, [illegible] Note de M. Léon Delbos, présentée par M. [illegible].

La hibonite décrite récemment par MM. Curien, C. Guillemin, J. Orcel et Mlle Sternberg [1] a été découverte par P. Hibon en juin 1953, dans des éluvions aux environs d'Esiva. D'autre part, en juillet 1954, M. Hoareau, [illegible] apportait au Service géologique [illegible] à hibonite provenant de la [illegible] au cours de la campagne 1954, [illegible] dans le gisement de thorianite du Nord [illegible] Plus précisément, ce gisement est situé [illegible] d'Ambindandrakemba-Marovoalavo, entre les deux ruisseaux Ambindandrakemba et Andranokolaha.

Dans ce gisement, les cristaux noirs fusiformes, de plusieurs centimètres de plus grande dimension, apparaissent dans une plagioclasite enserrée dans une pyroxénite renfermant de petits cristaux de sphène, sous forme d'une veine assez régulière de 50 cm de puissance que l'on peut suivre sur 1 ou 2 m.

A quelques dizaines de mètres de là, la roche à hibonite forme une lentille de 0,5 m³ de volume qui se perd dans la pyroxénite encaissante et la carapace calcaire.

[illegible] en son centre un petit cristal d'hibonite.

[illegible] une large bordure noire composée de spinelles et d'hibonite.

[illegible] grosse des cristaux et la présence de petits corindons blancs.

[illegible]

leur structure : la plagioclasite à grain fin riche en « hibonite » formant des veines ou des amas notables et les filonnets pegmatoïdes, souvent diffus, mais ne présentant jamais une puissance supérieure au décimètre. Ceux-ci sont riches en corindon bleu et spinelle et la hibonite y est accessoire. Mais de grandes analogies sont à noter dans les relations géologiques des roches à « hibonite » de l'Androÿ mandraréen. Elles sont les unes et les autres en rapport étroit avec un granite gneissique ou migmatitique et semblent bien se rapporter, sinon à des pegmatites, tout au moins à des formations pegmatoïdes dans les pyroxénites. De plus, ces « intrusions » se sont produites dans des roches très basiques, pyroxénites ou pyroxénites wernéritiques et la « hibonite » ne paraît pas avoir cristallisé au contact d'autres formations.

Les plagioclasites à corindon et « hibonite » de l'Extrême Sud malgache se rattachent étroitement aux paraplagioclasites de Sakeny, décrites par H. Besairie et définies par A. Lacroix sous le nom de sakénites ([2]), ([3]). Selon ce dernier auteur, ces roches sont constituées par un feldspath calcique et des minéraux très alumineux et magnésiens : spinelle, pyroxène, phlogopite, amphibole, saphirine, corindon. Nous retrouvons dans l'ensemble les mêmes éléments minéralogiques. La différence essentielle consiste dans le fait que H. Besairie accorde aux sakénites une extension notable pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres d'affleurement, alors que nous n'avons observé dans la région de Tranomaro que des veines de plagioclasite atteignant au maximum 40 cm d'épaisseur.

Il existe enfin certaines ressemblances avec les gisements de corindon de Vohitany et du Mont Emanako sur la feuille Gogogogo décrits par H. Besairie et J. Boulanger. Dans ce dernier, nous retrouvons notamment un banc de plagioclasite leucocrate à anorthite minéralisée en corindon et grenat.

Il faut signaler enfin la présence quasi générale d' « hibonite » dans les zones riches en thorianite.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2845.
(2) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 421.
(3) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 193.

MINÉRALOGIE. — *Sur la composition minéralogique des moresnétites et l'existence probable d'une nouvelle phyllite zincifère.* Note (*) de M. **Jacques Esquevin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des essais de laboratoire ont montré qu'il est possible d'effectuer la synthèse d'argiles zincifères à la température de l'ébullition et sous la pression atmosphérique. Dans ces conditions nous avons préparé d'une

part la saponite zincifère [1], connue dans le milieu naturel sous le nom de sauconite; d'autre part une phyllite à 7 Å [2] qui est l'équivalent zincifère des berthiérines.

Il est logique de penser que cette berthiérine zincifère existe dans la nature. Si l'on en juge par les expériences de synthèse, il est vraisemblable qu'on doit pouvoir la trouver à la périphérie des gîtes de calamine et de willémite dans les zones présentant un déficit en zinc et une certaine teneur en alumine.

Pour mettre en évidence l'existence dans le milieu naturel des berthiérines zincifères, les « calamines terreuses » de la région de la Vieille-Montagne ont été étudiées ainsi que des échantillons de moresnétite de Moresnet et un échantillon de vanuxémite de Sterling-Hill. Des analyses de moresnétites faites en 1865 par H. Risse [3], qui créa le terme de moresnétite, montrent en effet que celles-ci renferment environ 13 % d'alumine.

L'étude de ces échantillons prouve qu'il existe des minerais zincifères constitués uniquement par des minéraux argileux. De plus ces argiles sont presque toujours des mélanges de minéraux argileux. Si l'on peut admettre que certaines sauconites étudiées par C. S. Ross [4] et par G. T. Faust [5] sont composées uniquement de saponite, par contre il n'a pas été trouvé de berthiérine zincifère pure. Elle est toujours en mélange avec d'autres minéraux et en particulier avec la sauconite.

Ces berthiérines zincifères, comme les produits de synthèse, sont caractérisées par leur équidistance réticulaire maximum de 7,20 Å déterminée au moyen des rayons X. Sur les diagrammes la raie correspondante ne se détache pas de façon nette du deuxième ordre de la série 001 de la sauconite. Or, dans la sauconite, 002 a une intensité assez forte. Mais lorsque l'échantillon est imbibé de glycérol, ce deuxième ordre correspond à une équidistance de 8,85 Å du fait du gonflement intrastructural, tandis que 001 de la berthiérine reste à 7,20 Å. Il est alors possible de distinguer nettement cette dernière. D'autre part le diagramme n'est pratiquement pas modifié par chauffage de l'échantillon à 350°. Par contre, à 400° la berthiérine est détruite, ce qui se manifeste sur le diagramme par la disparition de la raie à 7,20 Å. Quant à 002 de la sauconite son intensité est pratiquement nulle dès 200°.

Le comportement au chauffage de cette phyllite à 7,20 Å est bien conforme à celui d'une berthiérine avec sa stabilité à 350° et sa destruction à 400°. Cette propriété se traduit sur les courbes d'analyse thermique différentielle par un phénomène endothermique qui commence entre 370 et 390°. De même les courbes de déshydratation mettent en évidence une perte de poids qui débute à ces mêmes températures. Cette perte qui s'élève à 12 % dans les produits de synthèse permet de déterminer la teneur des mélanges en

cet élément. En effet si a % est la perte de poids du mélange entre 390 et 450°, $(a/12) \times 100$ donne le pourcentage de berthiérine.

Enfin l'analyse chimique globale des échantillons étudiés indique des teneurs en alumine de l'ordre de 13 à 15 %. Si l'on se reporte aux résultats des analyses des sauconites naturelles publiées par C. S. Ross et G. T. Faust, on constate que la teneur en alumine est de l'ordre de 6 à 10 % pour les échantillons à peu près purs du point de vue de la composition minéralogique; tandis que les berthiérines obtenues par voie de synthèse ont des teneurs de 15 à 19 %. Les courbes de déshydratation des moresnétites envisagées indiquent que celles-ci sont constituées par un mélange de sauconite et de berthiérine en proportions à peu près égales. La teneur en alumine donnée par l'analyse chimique globale est en accord avec la composition d'un tel mélange. Il ne peut être question de kaolinite : ce minéral a une plus grande stabilité au chauffage; et de plus la proportion d'alumine du mélange serait alors plus grande.

Donc l'étude au moyen des rayons X, par les méthodes thermiques, ainsi que l'analyse chimique semblent bien justifier l'identification dans les moresnétites d'un minéral argileux zincifère ayant la constitution cristallochimique d'une berthiérine.

Si l'on se reporte aux essais de synthèse effectués sur les argiles zincifères on constate que les conditions permettant d'obtenir cette berthiérine à l'état pur sont très étroites. D'autre part le domaine d'existence de la sauconite pure est également assez restreint. Par contre, on obtient le plus fréquemment des mélanges en proportions variables de berthiérine et de sauconite. Ce fait est un argument supplémentaire en faveur de l'existence de la berthiérine zincifère.

La présence de cette berthiérine zincifère est à peu près générale dans les « calamines terreuses ». Elle a été identifiée dans toutes les moresnétites étudiées ainsi que dans la vanuxémite. Mais le mélange simple de berthiérine et de sauconite est assez rare. C'est ce type de mélange qui est seul envisagé dans cette Note.

Le plus souvent il s'agit de mélanges plus complexes où entrent des minéraux argileux qui n'ont pu jusqu'à présent être identifiés de façon certaine. On rencontre évidemment dans ces mélanges d'autres minéraux zincifères tels que la calamine, la willémite.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) J. Esquevin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1485.

(2) J. Esquevin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2967.

(3) *Naturhistorisches Vereines der Rheinlands und Westphalens Correspondenblatt*, 22, 1865, p. 98.

(4) *Amer. Min.*, 31, 1946, p. 411.

(5) *Amer. Min.*, 36, 1951, p. 795.

PÉTROGRAPHIE. — *Nature de la lave actuelle et de quelques laves plus anciennes de la caldère du Nyiragongo (Kivu).* Note de MM. **Marcel E. Denaeyer** et **Haroun Tazieff**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La lave en fusion qui forme un lac au fond de la cheminée qui débouche dans la caldère du Nyiragongo a la composition chimique typique des leucitenéphélinites qui constituent une grande partie de cet édifice volcanique. La majorité des coulées stratifiées exposées dans les parois de la caldère et de celles qui en forment le plancher sont de la même nature.

Au sommet du Nyiragongo (3 470 m), volcan actif de la chaîne des Virunga au Kivu (Congo belge), s'ouvre une caldère d'effondrement. Au niveau de son plancher débouche une large cheminée au fond de laquelle bouillonne un lac de lave d'où jaillissent des fontaines intermittentes [1]. Lors de la seconde descente [2] effectuée par l'un de nous (H. T.), en 1953, à l'intérieur de la caldère, quelques décigrammes de « cheveux de Pélé » projetés par les fontaines en question ont été recueillis à la surface du plancher. Il était intéressant d'en connaître la composition chimique et de la comparer à celle des laves antérieures. N'ayant pu trier que 0,18 g de verre non altéré par les vapeurs, nous avons demandé la collaboration du Docteur M. H. Hey, spécialiste de microanalyse quantitative au Département de Minéralogie du British Museum. L'analyse a été exécutée par D. I. Bothwell, sous la direction du Docteur A. A. Moss.

Nous avons échantillonné, en outre : *a.* des laves exposées dans les parois de la caldère; *b.* de la lave des coulées épanchées au fond de la caldère; *c.* de la lave extravasée d'une fissure circulaire, sorte de « rimaye » ouverte entre plancher et parois [1]. Enfin, parmi les dykes subverticaux qui lardent les parois, nous avions prélevé, en 1948, un spécimen d'un gros dyke situé du côté sud ouest, dont la description, déjà donnée [3], est complétée ici par l'analyse chimique.

Ces laves sont presque toujours dépourvues de verre résiduel. Elles appartiennent, — à deux exceptions près (étindites) —, à la famille des Niligongites dont l'un de nous (M.-E. D.) a fait la révision [4]. *Ce sont, pour la plupart, des leucitenéphélinites dont les « cheveux de Pélé » ne sont que la forme entièrement vitreuse.* La nature des laves du Nyiragongo ne paraît donc pas avoir beaucoup varié, à de petites fluctuations près, tout au moins récemment.

La leucite bien maclée et la néphéline (avec ou sans traces de kalsilite) sont les seuls coupholites observés. Isolés ou associés, ils forment dans nombre de ces laves des agrégats pouvant atteindre 0,5 à plusieurs centimètres de diamètre. Ils constituent aussi les principaux éléments de la pâte. Les autres minéraux sont l'augite titanifère, l'olivine, la mélilite,

la pérowskite, l'apatite, la magnétite et l'ilménite. La calcite primaire est parfois présente. Secondaire et associée à des zéolites, elle garnit les vacuoles.

Les laves étudiées sont décrites ci-dessous dans l'ordre probable d'ancienneté décroissante.

1. *Couche inférieure de la paroi, côté sud-sud-ouest : leucitenéphélinite porphyrique* à agrégats de leucite et néphéline. Kalsilite probable. Pâte très fine avec nombreux prismes d'apatite. Pas d'olivine.

2. *Couches inférieures de la paroi, côté est-sud-est* (de 0 à 17 m au-dessus du plancher) : *leucitenéphélinites porphyriques* à agrégats de leucite sans néphéline et phénocristaux d'olivine associés, dans les couches les plus élevées, à des agrégats d'augite. Pâte franchement cristalline à néphéline intersertale.

3. *A environ* 100 m *au-dessus du plancher : étindite mélilitique aphyrique* à grosses lattes de mélilite (2,5 mm) dans une mésostase fourmillant de petites sections carrées de néphéline et de microlites de mélilite et parsemée de minuscules octaèdres de pérowskite. Fantômes de leucite.

4. *Sommet de la caldère : leucitenéphélinite porphyrique à mélilite* bien connue, mais décrite en dernier lieu par Th. G. Sahama (5) sous le nom de *Nepheline Aggregate Lava* (analyse A). Se distingue de 1 par les grandes dimensions de ses agrégats à néphéline prédominante (sans kalsilite) associée à la leucite et par la présence de mélilite et d'un peu d'olivine dans la pâte. Des blocs de la même larve, *à agrégats parfois énormes*, sont éboulés sur le plancher de la caldère.

5. *Dyke sud-ouest : leucitenéphélinite porphyrique* riche en K_2O (analyse B), *passant à l'albanite*. Agrégats de néphéline sans leucite. Pâte holocristalline à néphéline et leucite. La néphéline, probablement très potassique, des agrégats montre parfois de la kalsilite microperthitique en exsolution. Mélilite et olivine non observées. Noter la grande analogie chimique entre cette lave et la précédente.

6. *Laves de la plate-forme* (échantillons prélevés à la surface et dans les crevasses à 0,50 et 6 m de profondeur) : *leucitenéphélinites aphyriques à mélilite*, compactes en profondeur, scoriacées à la surface. Leucite non maclée. La mélilite, très accessoire, n'a pas été observée au niveau de — 0,50 m. Par contre, à ce niveau, la lave, de microlitique devient microgrenue (petits cristaux d'apatite et calcite primaire) et *passe à la microniligongite*.

7. *Lave de la « rimaye » : étindite mélilitique aphyrique* très scoriacée, à larges vacuoles polygonales. Gros microlites de mélilite à macles cruciformes dans une pâte formée d'éponges de mélilite englobant des cristaux entiers ou des fragments anguleux de néphéline, vraisemblablement

résorbée au cours de la consolidation. Leucite rare ou absente. Ni olivine, ni pérowskite (analyse C).

8. « *Cheveux de Pélé* » : fils minces ou épais de 1 mm au plus, droits, courbes ou pliés, garnis de renflements et parfois ramifiés (Ds. = 2,85 ± 0,01 ; N = 1,605 ± 0,001). L'analyse D montre une étroite analogie entre la composition chimique de ce verre et celle de la *leucitenéphélinite mélilitique aphyrique* (analyse E) prélevée par F. Delhaye, en 1922, à 3 077 m d'altitude, dans une coulée des pentes du Nyiragongo, au-dessus du Shaheru ; ou encore avec celle de nombreuses autres laves du cône principal et de ses satellites.

Composition centésimale.

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO_2	39,88	42,48	40,98	39,1	39,70
Al_2O_3	17,07	19,60	14,85	14,4	15,06
Fe_2O_3	5,75	4,52	4,40	2,3	5,19
FeO	5,94	4,57	7,98	10,1	7,97
MnO	0,28	0,31	0,27	0,1	0,11
MgO	3,28	3,19	4,46	5,5	4,28
CaO	10,54	10,50	13,15	11,0	13,62
Na_2O	5,72	4,92	5,89	5,4	5,78
K_2O	7,03	7,37	2,12	4,9	4,82
TiO_2	2,38	2,16	2,39	2,9	3,02
P_2O_5	1,12	1,03	1,25	2,2	0,84
H_2O^+	0,39	0,00	1,18	1,8	–
H_2O^-	0,16	0,00	1,60		–
CO_2	0,36	0,00	tr.	0,0	–
Cl	–	–	–	–	tr.
S	–	–	–	0,1	–
BaO	–	–	–	tr.	–
	99,90	100,65	100,52	99,8	100,39

Composition virtuelle.

	A.	B.	C.	D.	E.
Or	–	–	0,28	–	–
An	0,56	9,45	8,06	0,56	0,83
Né	21,13	22,44	22,98	24,71	26,70
Lc	32,70	34,44	9,37	22,67	22,24
D (*) *c*	5,86	6,32	19,60	9,28	9,28
D (*) *m*	4,05	4,70	11,20	4,85	5,80
D (*) *f*	1,32	0,99	7,32	4,15	2,90
W	–	–	0,81	–	–
Fo	2,87	2,31	–	6,27	3,36
Fa	1,02	0,46	–	5,92	1,94
Cs	8,90	6,58	–	5,50	12,21
Ma	8,35	6,50	6,50	3,25	7,66
Ilm	4,56	4,26	4,56	5,47	5,78
Ap	2,69	2,35	3,02	5,04	2,02
Py	–	–	–	0,18	–
Ca	0,80	–	–	–	–

(*) Dc = $CaSiO_3$, Dm = $MgSiO_3$, Df = $FeSiO_3$ du diopside virtuel.

Paramètres paramagnétiques :

A. (II) III.9.1.3 [2(3).3.3.3] An. de Pentti Ojanperä *in* Th. G. Sahama, (5), nº 93, p. 15.

B. II'.8(9).'2.3 [2'.3.3.3] An. de J. Heirwegh (Lab. Minér., Univ. Bruxelles, nº C 4969).

C. III.8'.2.4 [2.1.3.3] An. de J. Heirwegh (Lab. Minér., Univ. Bruxelles, nº C 4959).

D. III.9.1.(3).4 [2.3.'3.3] An. de P. I. Bothwell (Lab. Minér., Univ. Bruxelles, nº C 4972).

E. III.[illegible].4 [illegible] An. de F. Raoult (Muséum, Paris, nº N 165) *in* M. E. Denaeyer (6).

La publication prochaine des études récentes du massif du Nyiragongo (missions Sahama, 1954 ; Denaeyer, 1954 et 1956) et de la nouvelle exploration de la caldère (1956) par un ingénieur du Service Géologique du Congo belge compléteront les observations préliminaires présentées ici.

(1) H. Tazieff, *Bull. Soc. belge Géol.*, 58, 1949, p. 165.
(2) H. Tazieff, *L'eau et le feu*, Paris, 1954.
(3) C. Sorotchinsky in H. Tazieff, *Mém. Serv. Géol. Congo belge*, n° 1, 1950, p. 91.
(4) M. E. Denaeyer, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 80.
(5) *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, série A, 3, n° 35, 1953, p. 1-25.
(6) Reproduite de M. E. Denaeyer, *loc. cit.*, litt. D.

GÉOLOGIE. — *Plissements cadomiens et plissements sudètes dans l'île de Jersey.*

Note de M. **Maurice J. Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

Il existe dans l'île de Jersey la trace d'au moins deux phases tectoniques importantes (cadomienne et sudète). La géologie de cette île constitue un intéressant jalon entre la Normandie et la Bretagne et suggère une interprétation des mouvements sudètes dans cette partie du Massif Armoricain.

Les roches de l'île de Jersey se répartissent en intrusives, sédimentaires et éruptives.

Je classe les roches intrusives de Jersey en trois groupes, abstraction faite des intrusions mineures telles que filons ou apophyses des venues majeures; ce sont : le complexe dioritique et les deux granites, « ancien » et « récent », pour conserver la terminologie en usage dans la géologie jersiaise.

Le complexe dioritique comprend un ensemble de roches caractérisées par la présence de hornblende, feldspaths calcosodiques, biotite et quartz, en abondance très variable. Parmi ces roches, il y a des épidiorites, où la hornblende paraît dériver d'un pyroxène; ce sont des roches assez altérées ayant subi des actions tectoniques marquées. Au microscope, l'analogie avec les diorites du continent paraît certaine.

Les roches du groupe dioritique affleurent en trois points principaux disposés suivant une direction Nord-Ouest-Sud-Est. Mais cette direction ne paraît pas être la direction originelle qui me semble avoir été Nord-Est-Sud-Ouest d'après mes observations à l'Est de Saint-Helier, la direction Nord-Ouest-Sud-Est étant due à une déformation postérieure au mouvement cadomien.

Le granite « ancien » rappelle par sa structure les granites écrasés de la Hague, riches en phénomènes de cataclase, avec chlorite abondante et feldspaths fragmentés. Ce granite est recoupé par des venue du granite « récent ».

Une série d'affleurements que l'on suit plus ou moins facilement du fait des mauvaises conditions d'observation, est orientée Nord-Est-Sud-Ouest, de Montorgueil (Gorey) à Elizabeth Castle (Saint-Helier) : c'est une direction cadomienne. Ce granite qui ne métamorphise pas le Briovérien a été repris par les plissements cadomiens.

Le granite « récent », par contre, est entouré d'une assez large auréole de métamorphisme dans les phyllades du Briovérien. Ce granite forme, je le rappelle, deux bandes subparallèles, l'une dans le quart Nord-Ouest de l'île (granite de l'Etacq-Mont Mado), l'autre dans le quart Sud-Ouest de l'île (granite de Corbières-Saint-Aubin), cette dernière, au-delà de la baie de Saint-Aubin, se prolonge par le granite de Saint-Clément de même direction, après avoir traversé et plus ou moins digéré le groupe des roches dioritiques. C'est un granite à amphibole, caractère qui le distingue des granites antécambriens de Normandie (en particulier de celui d'Athis bien daté par une discordance stratigraphique). Par ailleurs, on a souvent admis l'analogie de ce granite « récent » avec celui de Flamanville, hypothèse renforcée — dans la mesure où l'argument peut être pris en considération — par l'étude des minéraux lourds [*cf.* A. W. Groves [1]]. Les contacts de ce granite avec les phyllades du Briovérien évoquent les caractères d'un granite syncinématique : allure linéaire de la bande sédimentaire qui sépare les deux bandes granitiques, variation des faciès du granite — certains auteurs y avaient vu diverses intrusions —, disposition concordante du granite avec les assises du Briovérien au contact, enfin absence de mylonite sauf accessoirement. La dualité apparente de formation du granite de l'Etacq et de celui du Mont Mado, admise pendant longtemps, paraît s'expliquer précisément par ce caractère de granite syncinématique où un même phénomène prend des aspects différents et où la mise en place du granite peut paraître tantôt antérieure, tantôt postérieure au mouvement,

La phase tectonique à laquelle se rattache la mise en place du granite « récent » est très vraisemblablement antérieure aux mouvements sudètes. car ce serait le seul cas dans le Massif Armoricain d'un granite de cet âge et, de plus, ce granite est représenté parmi les galets du poudingue de Rozel. Elle semble aussi nettement postérieure aux mouvements cadomiens, au moins dans leur phase paroxysmale à laquelle est dû le plissement du Briovérien, puisqu'une schistosité postérieure Est-Ouest recoupe la schistosité primitive parallèle à la direction Nord-Est-Sud-Ouest qui affecte le Briovérien.

Deux hypothèses sont alors admissibles : la mise en place de ce granite est liée aux mouvements bretons : en faveur de cette hypothèse, je rappellerai que c'est le cas du granite de Flamanville affecté par deux phases tectoniques dont la seconde est sudète [2]; ou bien la mise en place du granite « récent » est liée à une phase cadomienne tardive. Peut-être un jour sera-t-il même possible de distinguer deux phases cadomiennes à Jersey; cela expliquerait la différence très notable qui existe entre la structure du Briovérien moyen de Waterworks Valley et celle du Briovérien supérieur de Tesson Mill.

Les roches sédimentaires appartiennent au Briovérien, à l'exception

du poudingue de Rozel, lequel n'est pas permien, mais vraisemblablement carbonifère ([3]). Dans la partie occidentale de l'île où le Briovérien est surtout représenté, celui-ci est divisé par une faille parallèle à la direction du granite jeune, mettant en contact au Nord le Briovérien moyen (étage de Villiers-Fossard X^{2b}), et au Sud le Briovérien supérieur (étage de la Laize X^{3b}). Le Briovérien de l'étage de Granville (X^{3a}) n'est représenté, semble-t-il, que dans le Nord de l'île, à l'Ouest de Long Echet.

Les roches volcaniques comprennent, de bas en haut : une série d'andésites, puis de rhyolites. Leur âge antécambrien me semble fondé sur la présence de ces roches en galets dans le poudingue cambrien de la Hague et d'Aurigny. La difficulté d'interprétation peut venir de l'étalement de la masse énorme que paraît représenter le complexe volcanique. Les contacts entre les andésites et les phyllades du Briovérien, la variation de direction et les plissottements des rhyolites permettent d'admettre que les formations volcaniques ont été plissées par les mouvements cadomiens. D'autre part, ces mêmes formations sont affectées par des accidents plus ou moins parallèles à la direction Nord-Ouest-Sud-Est, produisant des écailles où, au milieu des rhyolites, apparaissent non seulement des andésites, mais même des phyllades du Briovérien moyen, comme à l'Est de Rozel Manor. Si l'âge de ces rhyolites est bien antécambrien, comme tout le laisse prévoir, il s'ensuit que, très vraisemblablement, elles appartiennent aux mêmes émissions que celles de Saint-Germain-le-Gaillard (Manche) que j'ai admises à peu près contemporaines de l'étage de Granville (X^{3a}).

Conclusion. — Des observations résumées et interprétées ci-dessus, il résulte :

1° qu'il y a deux directions tectoniques majeures à Jersey ([4]), l'une cadomienne Nord-Est-Sud-Ouest ayant affecté le complexe dioritique, le granite « ancien » et le Briovérien, l'autre de direction Nord-Ouest-Sud-Est parallèle à la direction du synclinal dont le poudingue de Rozel occupe le fond : les dislocations selon cette dernière direction affectent le Briovérien, le complexe dioritique, le granite « ancien » par des décrochements et donnent au granite « récent » et au poudingue de Rozel sa direction transversale par rapport à la direction cadomienne;

2° que la direction Nord-Ouest-Sud-Est suivant laquelle le conglomérat de Rozel est plissé doit être attribuée au plissement sudète « le plus important » comme l'a fait remarquer P. Pruvost ([5]). Il faut admettre que la direction, habituellement varisque, des plis sudètes en Normandie est modifiée entre Jersey et le continent. L'interprétation que je propose ici s'accorde avec les observations que j'ai faites récemment, montrant la présence de la diorite quartzique de Coutances à la Chaussée des Bœufs ([6]). J'ai encore retrouvé cette diorite aux Minquiers. Enfin une prospection sous-marine au Sud-Ouest de l'archipel de Chausey m'a permis de recon-

naître la présence d'une zone écaillée où apparaissent en lames les grès carbonifères d'Erquy-Regnéville et des phtanites du Briovérien (X^{2a}), avec d'autres formations du Briovérien ou avec le granite de Chausey;

3° que l'on est ainsi amené à admettre que la direction générale, et assez régulière, des plis antérieurs aux mouvements sudètes se trouve brisée entre la Normandie et la Bretagne, rendant difficiles certains essais d'une esquisse structurale simplifiée.

(1) A. W. Groves, *Geol. Mag.*, 67, 1930, p. 218-240.
(2) N. R. Martin, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 251.
(3) M. J. Graindor, *C. R. somm. S.G.F.*, séance du 17 décembre 1956 (à paraître).
(4) P. Teillard de Chardin, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 4e série, 19, 1919, p. 273-279.
(5) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345-360.
(6) M. J. Graindor et M. M. Roblot, *Bull. S.G.F.*, 6e série, 6, 1956, p. 115-126.

GÉOLOGIE. — *Présence de griottes d'âge Viséen à Cabrières (Hérault).* Note de M. **Marcel Maurel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie du Carbonifère inférieur de la Montagne Noire est connue depuis les travaux de R. Böhm (1). Le Dinantien n'est représenté que par le Viséen; on admet qu'il y a lacune du Tournaisien.

La série débute par des lydiennes, se continue par des calcaires, calcaires de Faugères, et se termine par un complexe schistogréseux, avec lentilles calcaires, d'âge Viséen supérieur.

Jusqu'à présent, le faciès des calcaires griottes n'était connu qu'au Famennien. Mais c'est la découverte, en plusieurs points de la région de Cabrières, d'une faune viséenne au sein de ces griottes, qui nous a permis de constater que ce faciès avait une plus grande extension.

Les fossiles, dont les déterminations ont été contrôlées par G. Delépine, comprennent quelques gastéropodes : *Loxomena sulcatum* De Kon.; mais surtout des céphalopodes : *Merocanites applanatus* Frech, *Pericyclus hauchecornei* Holzapfel, *Beyrichoceras micronotum* Phillips, *Beyrichoceras hispanicum* Foord et Crick.

Ce dernier genre a été recueilli par G. Delépine dans les griottes carbonifères des Asturies (2) et sa présence n'avait pas encore été signalée en Montagne Noire.

Si l'ensemble de la faune confirme le Viséen, la présence des genres *Beyrichoceras* nous montre déjà une affinité avec le Viséen supérieur, ce qui établit un parallélisme avec les griottes des Asturies.

De plus, la lacune tournaisienne se trouve matérialisée par des surfaces corrodées et des couches détritiques avec croûtes ferrugineuses. Ces surfa

d'usure entament profondément le Famennien qui n'est représenté en ces lieux que par l'assise basale à *Cheiloceras planilobus* Sdbg., ou les premières zones à Clyménies. D'autre part les couches à lydiennes sont absentes.

Enfin la coexistence de deux faciès similaires donne la raison pour laquelle ces griottes carbonifères avaient été portés sur la feuille de Bédarieux (1/80 000e) comme Famennien.

En résumé, la présence, dans la région de Cabrières, de griottes d'âge Viséen est paléontologiquement démontrée. Ces couches reposent par l'intermédiaire de surfaces corrodées et de couches ferrugineuses détritiques sur un Famennien incomplet.

(1) *Études sur les Faunes du Dévonien supérieur et du Carbonifère inférieur de la Montagne Noire*, Montpellier, 1935.
(2) *Mém. Acad. Sc.*, **66**, 2e série, 1943.

PÉDOLOGIE. — *Essais de synthèse des minéraux argileux à partir de gels de silice*. Note (*) de M. **Stéphane Hénin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons montré qu'on pouvait réaliser la synthèse des minéraux argileux, en particulier de l'antigorite, en maintenant plusieurs semaines à l'ébullition dans un ballon de pyrex des solutions de sels de magnésium ou de nickel et de chlorure de sodium (1), (2). Dans ces conditions, c'est le verre qui fournit la silice entrant dans la composition du silicate. Ce fait montrait la possibilité de préparer des minéraux argileux en partant de silice non en solution; nous avons alors tenté d'apporter ce corps sous forme de gels.

Pour préparer ceux-ci, nous avons précipité la silice à partir de solution de silicate de soude par addition soit d'acide chlorhydrique, de chlorure de calcium ou de sulfate d'alumine. Après un lavage rapide le précipité ainsi obtenu a été utilisé directement.

Il fallait éviter l'emploi de récipients en verre susceptibles de nous fournir de la silice. Nous avons utilisé des gobelets en matière plastique après avoir constaté que les récipients en métal risquaient de s'altérer au cours des expériences. Il n'était pas possible par ailleurs de disposer de platine en quantité suffisante. Or, l'emploi de la matière plastique présentait cependant un gros inconvénient car elle ne résiste pas à des températures de l'ordre de 100° auxquelles nous travaillons habituellement; il a fallu opérer à 80°. Ce fait, s'il renforce la valeur de nos conclusions en rapprochant les conditions des expériences de celles qui règnent dans le milieu naturel, ralentit la vitesse d'évolution du milieu ainsi que nous l'avons montré dans un autre travail (3).

Les résultats obtenus mettent en évidence que dans certaines conditions les structures de minéraux argileux tendent à se constituer. Les raies des diagrammes de rayons X correspondant aux séries *hko* sont souvent assez nettes, par contre les raies correspondant aux séries *ool* sont presque toujours floues et jamais très bien définies. Toutefois, la structure des produits recueillis persiste après chauffage à 500° quand ils sont de type montmorillonitique et à 400° quand ils sont de type antigorite. D'autre part, les courbes de thermobalance mettent en évidence des départs d'eau à haute température correspondant d'ailleurs à celles pour lesquelles les minéraux analogues perdent leur eau structurale. On constate enfin d'importants départs d'eau à basse température et cet ensemble de faits montre que s'il y a eu certainement évolution vers un état cristallin, celui-ci n'intéresse qu'une partie des matériaux recueillis le reste étant encore à l'état amorphe. Cette conclusion se trouve d'ailleurs confirmée par le comportement des témoins qui présentent tous les caractères des produits colloïdaux tant par leur diagramme de rayons X que vis-à-vis des méthodes thermiques et si, dans quelques cas, il s'est formés des produits cristallisés ceux-ci ne présentaient plus les diagrammes x caractéristiques ni l'hydratation des minéraux argileux.

Bien qu'on ait procédé à une cinquantaine d'expériences dans lesquelles le traitement a duré jusqu'à sept semaines les produits n'ont jamais présenté une très bonne cristallinité. Ce fait nous paraît imputable aux conditions de travail elles-mêmes. En effet, dans nos essais de synthèse antérieurs la silice est apportée sous forme de solution ou provient du ballon, c'est-à-dire que ce constituant est toujours à des concentrations très faibles. Dans ces nouvelles expériences il y a dès le départ une masse relativement importante de gel dont l'évolution n'est commandée que par les conditions de milieu, il en résulte que celles-ci n'intéressent qu'une partie du produit initial. D'ailleurs lors des lavages qui succèdent à la récupération des gels, après expérience, on observe au cours de la centrifugation une séparation de la masse et quand celle-ci est séchée il se constitue une croûte qui renferme la fraction la plus évoluée. Notons que c'est sur cette fraction qu'ont été effectués les essais de contrôle et que celle-ci s'est toujours montrée plus évoluée que la fraction plus grossière séparée au cours de la centrifugation.

Dans le tableau suivant nous avons reproduit les conditions expérimentales et les résultats les plus caractéristiques obtenus au cours de ces essais.

On constate qu'il est possible de faire évoluer des gels vers un état cristallin correspondant à divers types phylliteux. Il faut remarquer que cette évolution ne se produit pratiquement pas en l'absence de certains électrolytes dont les éléments n'entrent cependant pas dans la compo-

sition des minéraux argileux tels que ClNa. Les précipités contenant silice et alumine ont peu évolué sauf avec Cl_2Mg après saturation. Ce sont surtout les gels de silice précipités par ClH ou Cl_2Ca qui ont évolué le plus aisément. Il tend à se former des produits montmorillonitiques en présence de Cl_2MgN et des substances antigoritiques avec Cl_2Mg à saturation. Ainsi ces résultats se rapprochent de ceux qui ont été obtenus au cours des essais de synthèse antérieurs. Ils montrent qu'il doit être possible d'obtenir des silicates phylliteux à partir de gel.

Gel initial.	Solution utilisée.	Résultat obtenu.	Méthode de contrôle.
SiO_2	$ClNa\,n$; $Cl_2Mg\,n$	Montmorillonite	RX thermobalance
SiO_2	Eau	Amorphe	RX thermobalance
SiO_3Ca	$ClNa\,n$; $Cl_2Mg\,n/5$	Produits mal cristallisés non phylliteux	RX
SiO_3Ca	$ClNa\,n$; $Cl_2Mg\,n$	Montmorillonite	RX
SiO_3Ca	$ClNa\,n$; Cl_2Mg saturé	50 % antigorite produits colloïdaux	RX thermobalance
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}=2$	$ClNa\,n$; Cl_2Mg saturé	30 % antigorite produits colloïdaux	RX thermobalance
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}=4$	$ClNa\,n$; Cl_2Mg saturé	60 % antigorite produits colloïdaux	RX thermobalance

Toutefois, la nécessité d'introduire dans le milieu certains électrolytes donne à penser que cette évolution n'est pas spontanée et que les gels doivent subir une certaine transformation, correspondant peut-être à la mise en solution de leurs constituants pour que cette évolution se produise. C'est peut-être pour cette raison que divers auteurs n'ont pu obtenir la transformation de gel au cours de leurs expériences.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) S. Hénin et O. Robichet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2554.

(2) S. Caillère, S. Hénin et J. Esquevin, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1535.

(3) S. Caillère, S. Hénin et J. Esquevin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 810.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Influence de la structure de la croûte sur les déformations causées par les marées océaniques.* Note de M. **Georges Jobert**, transmise par M. Charles Maurain.

Les marées océaniques provoquent un fléchissement de la croûte terrestre qui est souvent supérieur à celui qui est causé directement par les marées de l'ensemble du Globe. Dans l'étude de ces dernières il convient donc d'éliminer cet effet indirect par un calcul précis effectué à partir des données marégra-

phiques sur les côtes voisines de la station clinométrique. Ce calcul a été effectué déjà à plusieurs reprises [(1), (2), par exemple], par application de la méthode de Boussinesq à une croûte schématisée par un demi-espace élastique, isotrope et homogène. L'analyse de l'influence des zones océaniques de plus en plus éloignées de la station a conduit chaque fois à admettre une variation de la rigidité en fonction de cette distance de la charge à la station. Shida supposait une croissance linéaire, ainsi que le fait Nishimura dans une étude plus récente (3). Ceci nous a conduit à faire le calcul complet dans le cas d'un milieu hétérogène.

Nous avons fait le calcul du déplacement et de la pente superficiels avec les hypothèses suivantes

1° Le corps élastique, isotrope occupe le demi-espace $z > 0$.

2° Ses propriétés élastiques ne dépendent que de la profondeur z.

3° Il est soumis uniquement à des pressions superficielles décrites à l'aide d'une seule coordonnée.

De façon plus précise nous nous placerons dans les deux cas suivants :

A. Symétrie de révolution autour d'un axe vertical Oz. Coordonnées cylindriques : r, θ, z.

B. Déformations planes. Constance le long des droites parallèles à Oy. Coordonnées cartésiennes : $Oxyz$.

Ces deux cas conduisent à des calculs parallèles et l'on peut les traiter simultanément. Nous utiliserons pour cela les transformations de Hankel et de Fourier.

Dans le cas A nous poserons

$$\text{composante radiale :} \quad u(r, z) = \int_0^{+\infty} \mathrm{U}(s, z)\, \mathrm{J}_1(sr)\, ds;$$

$$\text{» verticale :} \quad w(r, z) = \int_0^{+\infty} \mathrm{W}(s, r)\, \mathrm{J}_0(sr)\, ds.$$

Dans le cas B, nous poserons

$$\text{Composante horizontale :} \quad u(x, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{U}(s, z)\, e^{-isx}\, ds;$$

$$\text{» verticale :} \quad w(x, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{W}(s, z)\, e^{-isx}\, ds.$$

Les équations différentielles obtenues pour les « amplitudes » U et W sont à coefficients constants dans le cas où :

le coefficient de Poisson reste constant dans tout le corps;

la rigidité varie exponentiellement avec la profondeur.

Nous poserons

$$\lambda = k\mu \quad \text{et} \quad \mu = \mu_0\, e^{nz}.$$

On obtient alors pour les composantes du déplacement des expressions de la forme

$$u_A = \mu_0^{-1} \int_0^\infty q_A(s)(E_1 e^{\beta t_1} + E_2 e^{\beta t_2}) J_1(sr)\, ds.$$

$$w_A = \mu_0^{-1} \int_0^\infty q_A(s)(\sigma_1 E_1 e^{\beta t_1} + \sigma_2 E_2 e^{\beta t_2}) J_0(sr)\, ds;$$

$$u_B = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} q_B(s)(E_1 e^{\beta t_1} + E_2 e^{\beta t_2}) e^{-isx}\, ds.$$

$$w_B = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} q_B(s)(\sigma_1 E_1 e^{\beta t_1} + \sigma_2 E_2 e^{\beta t_2}) e^{-isx}\, ds;$$

les quantités $q_A(s)$ et $q_B(s)$ étant données en fonction de la pression superficielle $p_A(r)$ et $p_B(x)$ par

$$q_A(s) = \int_0^\infty p_A(r) J_0(sr) sr\, dr, \qquad q_B(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p_B(x) e^{isx}\, dx.$$

Les fonctions E_j et t_j, σ_j, sont des fonctions complexes de s. Le calcul des intégrales dans le cas général est impraticable. Mais si l'on se borne au déplacement superficiel, on obtient après des calculs assez longs les deux amplitudes (au facteur q près) :

$$F(s) = (2\beta - m)(2\beta + m)^{-1}(2\beta - km)[4s\beta(k+1)]^{-1},$$
$$-G(s) = (2\beta - m)(2\beta + m)^{-1}[(k+2)2\beta - km][4(k+1)s^2]^{-1},$$

avec

$$2\beta = \mathrm{Re}[m^2 + 4s^2 - 4im\alpha s]^{\frac{1}{2}} > 0 \qquad \left(\alpha = \frac{k}{k+2}\right).$$

Si la rigidité croît avec la profondeur ($m > 0$) on peut considérer l'effet d'une charge concentrée : $q_A(s) = -Qs$. Si l'on utilise les variables réduites $s = mt$, $\beta = mu$, $r = x/m$, $g(t) = mG(s)$, on obtient pour le déplacement vertical :

$$w = -\mu_0^{-1} Q \int_0^\infty t g(t) J_0(tx)\, m\, dt.$$

Pour un milieu homogène on aurait

$$w_0 = +\mu_0^{-1} Q \int_0^\infty \frac{k+2}{2(k+1)} J_0(tx)\, m\, dt.$$

On en déduit la différence des pentes $\partial w/\partial r = \tau$:

$$\Delta\tau = \tau - \tau_0 = \mu_0^{-1} Q \int_0^\infty \left[t^2 g(t) + \frac{k+2}{2(k+1)} t\right] m^2 J_1(tx)\, dt.$$

Quand t est supérieur à 5, u diffère très peu de t (moins de 1 %). On peut

alors écrire

$$\Delta\tau = Q m^2 \mu_0^{-1} \left[\int_0^A \left[\frac{k+2}{2(k+1)}(t-u) + \frac{1}{2t+1} - \frac{1}{2u+1} \right] J_1(tx)\,dt + \int_0^\infty \left[\frac{3k+4}{4(k+1)} - \frac{1}{2t+1} \right] J_1(tx)\,dt \right].$$

La dernière intégrale s'exprime au moyen de la fonction de Struve $H_{-1}(x/2)$. On a d'autre part

$$\tau_0 = \frac{-Qm^2(k+2)}{2\mu_0 x^2(k+1)}.$$

Quand x est assez petit on peut écrire

$$\tau \# - \frac{Qm^2(k+2)}{2\mu_0 x^2(k+1)} \left[1 - \frac{3k+4}{2(k+2)} x \right].$$

L'inclinaison, pour une distance $r = x/m$ donnée entre la charge et la station, est la même que si la rigidité était uniforme et avait la valeur

$$\mu_e(x) = \mu_0 \left[1 - \frac{3k+4}{2(k+2)} x \right]^{-1} \# \mu_0 \left[1 + \frac{3k+4}{2(k+2)} mr \right].$$

On trouve ainsi en première approximation une loi linéaire au voisinage de la station.

Comme application numérique utilisons les résultats de l'étude empirique de Nishimura, qui obtient la loi : $\mu = 3{,}98 . 10^{11} + 1{,}19 . 10^9\, r$ (r en km).

On obtient pour la profondeur $1/m$ correspondant à une loi de variation exponentielle de la rigidité avec la profondeur, la valeur : $[(3k+4)/6(k+2)]\, 10^3$.

Pour $k = 1$, $\lambda = \mu$, $\sigma = 0{,}25$, on a : $1/m = 389$ km.

Cette profondeur est de l'ordre de la moitié de celle que l'on obtiendrait à partir de la loi de variation donnée par Bullen, en cherchant la profondeur z pour laquelle $\mu(z) = e . \mu(0)$.

(1) T. Shida, *Mem. Coll. Sci. Kyoto*, 4, n° 1, 1912.
(2) R. Takahasi, *Bull. Earth. Res. Inst.*, 6, 1929, p. 85.
(3) E. Nishimura, *Trans. Amer. Geophys. Union.*, 31, n° 3, 1950, p. 357.

PHYTOPHYSIOLOGIE. — *Étude de la composition de quelques excrétions radicellaires.* Note (*) de MM. **Charles Dehay** et **Michel Carré**, présentée par M. René Souèges.

Les excrétions radicellaires diffusées dans l'eau distillée et étudiées par les méthodes d'analyse chromatographique présentent une certaine variété de composition suivant l'espèce végétale en cause. Les substances les plus fréquemment représentées sont, outre CO_2, l'acide citrique et l'acide aspartique.

Le problème des excrétions radicellaires a donné lieu dans ces dernières

années à maintes observations nouvelles et les travaux de Delœil, Guyot et collaborateurs ont attiré l'attention sur les incidences phytosociologiques de ces excrétions dont la réalité et la toxicité ne sauraient être mises en doute [1]. Pour notre part, nous nous sommes efforcés de rechercher la nature de leurs composants et nous avons utilisé, à cet effet, les méthodes modernes d'analyse par chromatographie (suivant les techniques de Boulanger et Biserte). La présente Note a pour objet de rapporter les premiers résultats de ces analyses.

Déjà, antérieurement, l'excrétion d'acides organiques ou d'acides aminés avait été signalée à propos des nodosités de Légumineuses (Virtanen, 1931), puis chez les racines de Maïs (Kandler, 1951). Enfin, la présence de 6-méthoxy-7-hydroxycoumarine dans les excrétats de l'Avoine a été mise en évidence par Eberhardt (1954).

Nos premiers essais ont porté sur un certain nombre d'espèces très communes, parmi lesquelles une majorité de Légumineuses.

Pour la commodité de l'expérimentation, nous avons utilisé un matériel jeune obtenu par germination de graines, en veillant à ce que ces dernières ne soient jamais en contact avec le milieu dans lequel se développent les racines. A cet effet, nous avons employé divers artifices basés sur le principe des germoirs du type « Germinator », ce dernier ne servant lui-même que pour des germinations massives (plusieurs centaines de graines).

La germination étant obtenue en atmosphère humide, la radicule ne tarde pas à atteindre le liquide sous-jacent (en l'espèce de l'eau distillée stérile) y plonge et ses excrétions s'y dissolvent. (La méthode est également applicable aux bulbes dont nous avons étudié plusieurs représentants.) C'est à ces solutions, prélevées périodiquement et au plus tard après une dizaine de jours de végétation, que nous avons appliqué la méthode chromatographique, dont les résultats sont résumés dans le tableau.

L'examen de ce tableau nous révèle la présence constante de l'acide carbonique dans les excrétats radicellaires et celle très fréquente de l'acide citrique.

Par ordre de fréquence, signalons ensuite l'acide malique, l'acide aspartique, le glycocolle, parmi les mieux représentés, puis l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide glutamique, la sérine, l'alanine, etc.

Or, l'étude de la biochimie de la germination poursuivie par plusieurs auteurs [2] a démontré l'enrichissement manifeste de la graine en acides organiques au cours de ce phénomène. Il est intéressant de noter à ce propos qu'une partie de ces acides organiques élaborés n'est pas fixée rapidement dans la cellule végétale puisqu'on la retrouve à l'état libre dans les exsudats.

On remarquera les différences de composition caractérisant les excrétions des diverses espèces étudiées, certaines d'entre elles, comme l'*Helianthus annuus*, pouvant donner un résultat négatif, aucune substance n'ayant

Substances dissoutes.	*Triticum sativum.*	*Beta vulgaris.*	*Cannabis sativa.*	*Sinapis alba.*	*Linum usitatissimum.*	*Pisum sativum.*	*Soja hispida.*	*Faba vulgaris.*	*Phaseolus vulgaris.*	*Helianthus annuus.*	*Crocus sativus.*	*Narcissus pseudo-Narcissus.*	*Allium sativum.*	*Allium ascalonicum.*	*Hyacinthus orientalis.*
	Espèces étudiées.														
Acide carbonique....	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
» acétique.......				+	+										
» lactique.......													+		
» oxalique......					+				+						
» pyruvique.....					+										
» malique.......				+	+				+						
» tartrique......								+							
» citrique.......	+	+			+	+	+	+	+				+		
Glycocolle..........							+		+			+			+
Alanine.............		+												+	
Sérine..............								+	+						
Acide aspartique.....			+				+	+	+						+
Asparagine..........								+							
Acide glutamique...															+
Arginine............															
Substances minérales.				SO_4											

été décelée sur les chromatogrammes. Dans ce cas particulier, seul le CO_2 a pu être mis en évidence (précipitation de l'eau de chaux et de l'eau de baryte par les solutions étudiées, concurremment avec de l'eau distillée témoin qui ne donne aucun louche).

Enfin, comme éléments peu communs dans cette série d'essais, notons l'ion SO_4 chez le *Sinapis alba*.

Le passage de toutes ces substances dans le milieu ambiant ne se produit généralement qu'après plusieurs jours de croissance (5 à 6 jours) et le CO_2, à partir du 3e jour. Ce passage présente un certain décalage par rapport à la période d'enrichissement dans la graine elle-même; mais, à partir de ce moment, il s'effectue avec la plus grande facilité.

Bien que l'acidité du milieu ambiant soit progressivement accentuée par ces excrétions, il ne semble pas, étant données les faibles proportions de substances diffusées, qu'elles soient les seules responsables de l'allélopathie caractérisant les rapports de voisinage entre végétaux différents. Les essais de germination effectués sur les solutions recueillies ont révélé certaines inhibitions — parfois passagères — et même exceptionnellement une stimulation. Cet aspect de la question est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) On en trouvera une bibliographie complète dans : GERHARDT GRUMMER, *Die gegenseitige Beeinflüssung höherer Pflanzen*. Allelopathie, Jena, 1955.

(2) R. DUPERON, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1139; R. DESVEAUX et Mme CH. KOZANI, *An. Agron.*, 3, 1952, p. 385; P. BOULANGER, J. CLAVEAU et G. BISERTE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 577.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Les anthocyannes de la baie dans le genre* Vitis. Note (*) de MM. **Pascal Ribéreau-Gayon** et **Pierre Sudraud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Cette étude donne la composition chimique de la matière colorante rouge des raisins de douze espèces du genre *Vitis* comprenant les plus importantes; elle confirme la grande complexité de cette matière colorante. Le nombre des constituants varie de 6 dans le cas de *V. Monticola* à 17 dans le cas de *V. Lincecumii*.

Les méthodes précédemment décrites (1) pour l'étude de la matière colorante des raisins, appliquées à un grand nombre de cépages (2), ont montré la grande diversité des anthocyannes qui la constituent. Nous donnons aujourd'hui les résultats de l'étude de 12 espèces du genre *Vitis* (3); celles-là mêmes qui par différents croisements ont conduit aux hybrides actuellement répandus et sur lesquels seuls, jusqu'à maintenant, avaient porté nos investigations. Les résultats sont rassemblés dans un tableau.

Constituants de la matière colorante rouge de la baie dans le genre Vitis.

	Espèces											
Constituants.	*V. Riparia.*	*V. Rupestris.*	*V. Lincecumii.*	*V. Æstivalis.*	*V. Coriacea.*	*V. Labrusca.*	*V. Arizonica.*	*V. Berlandieri.*	*V. Rubra.*	*V. Monticola.*	*V. Cordifolia.*	*V. Vinifera.*
Nombre total......	14.	12.	17.	9.	7.	10.	12.	9.	12.	6.	11.	9.
Pourcentage de chacun d'eux :												
Cyanidol :												
Monoglucoside.....	2	–	29	30	38	5	8	8	5	3	10	3
Diglucoside.......	5	2	2	3	4	–	1	–	1	–	–	–
Pœnidol :												
Monoglucoside.....	–	–	7	11	6	10	14	16	20	5	11	15
Diglucoside.......	2	8	3	4	4	1	10	2	1	–	2	–
Delphinidol :												
Monoglucoside.....	14	9	17	30	20	21	13	25	30	36	15	12
Diglucoside.......	12	34	1	–	–	–	–	–	1	–	–	–
Petunidol												
Monoglucoside.....	10	5	8	10	4	15	10	20	20	26	18	12
Diglucoside.......	17	22	1	–	–	1	–	1	2	–	2	–
Malvidol :												
Monoglucoside.....	6	2	4	6	–	33	29	26	16	27	30	35
Diglucoside.......	21	8	1	2	–	2	10	2	2	–	5	–
Constituants non identifiés.............	11	12	27	4	4	12	5	2	2	3	7	23

Au cours de cette nouvelle étude, utilisant les mêmes méthodes chromatographiques, nous avons amélioré la précision de l'estimation des spots par l'enregistrement photométrique des bandes chromatographiques suivi du planimétrage des courbes obtenues. Toutefois on sait que la chromatographie à une dimension ne sépare pas tous les anthocyanosides; aussi l'interprétation des courbes doit toujours se faire en présence du chromatogramme à deux dimensions correspondant; celui-ci permet en effet une bonne séparation, donc une étude correcte, des constituants de la matière colorante des raisins rouges.

D'autre part, l'appareil que nous utilisons donne la variation de la densité optique en fonction du déplacement de la bande devant une fente lumineuse. Les coefficients d'absorption spécifique de chaque substance n'étant pas connus et étant probablement différents, les chiffres obtenus ne peuvent pas être rapportés aux concentrations moléculaires; ils représentent par rapport à la densité optique totale de la matière colorante, le pourcentage de la densité optique de chaque substance. Quoi qu'il en soit, cette méthode plus objective est bien supérieure à la simple obser-

vation visuelle précédemment employée et elle donne des résultats beaucoup plus précis et plus près de la réalité.

Par rapport à nos précédentes conclusions, il faut citer quelques différences pour *V. Vinifera :* absence totale de diglucosides, présence de deux nouvelles substances à concentration assez faible et ayant des R_f élevés dans le butanol-acétique. Il est d'ailleurs bien évident que deux échantillons de la même espèce peuvent présenter de légères différences, notamment en fonction du degré de maturité.

Notre étude appelle d'autres remarques importantes. D'abord toutes les espèces américaines ne sont pas caractérisées par la prédominance des diglucosides [leur prédominance chez la plupart des hybrides franco-américains aurait pu le laisser supposer (1), (2)]; ce caractère est uniquement spécifique de *V. Riparia* et *V. Rupestris.* Nous avons déjà eu l'occasion d'expliquer (4) pourquoi la majorité des hybrides producteurs ont ce caractère, tout en insistant sur le fait que l'on peut s'attendre à trouver un faible pourcentage d'entre eux exempt de diglucosides donc apparenté à *V. Vinifera.* Par conséquent, la prédominance des diglucosides prouvera sans ambiguïté que l'on a affaire à un fruit (ou un vin) d'hybrides, mais leur absence ne signifiera pas forcément qu'il s'agit d'un fruit (ou d'un vin) de *V. Vinifera.* Grâce à cette remarque la considération de la matière colorante garde un réel intérêt pour la différenciation des vins bien qu'elle ne soit pas absolue comme le laissent supposer certains travaux (5).

Une autre remarque intéressante est l'importance des dérivés ayant 2 OH sur le noyau latéral (cyanidol, pœnidol). Avant que nous n'identifions l'un de ces dérivés en 1954, il ne semble avoir été trouvé qu'une seule fois par Robinson (6) en 1932 dans un cépage d'Afrique du Sud; aucun des auteurs qui par la suite ont étudié la matière colorante des raisins rouges n'en ont signalés. Pourtant nous voyons que ces dérivés existent dans toutes les espèces et dans certaines même ils représentent la plus grande partie de la matière colorante (*V. Coriacea, V. Lincecumii*).

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) P. Ribéreau-Gayon, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 800; J. et P. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2114 et 2188.

(2) P. Ribéreau-Gayon, P. Sudraud et P. M. Durquety, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 667.

(3) Ces échantillons nous ont été fournis par M. Branas de l'École d'Agriculture de Montpellier.

(4) P. Ribéreau-Gayon, *Ann. Falsif. Fraudes*, 49, 1956, p. 381.

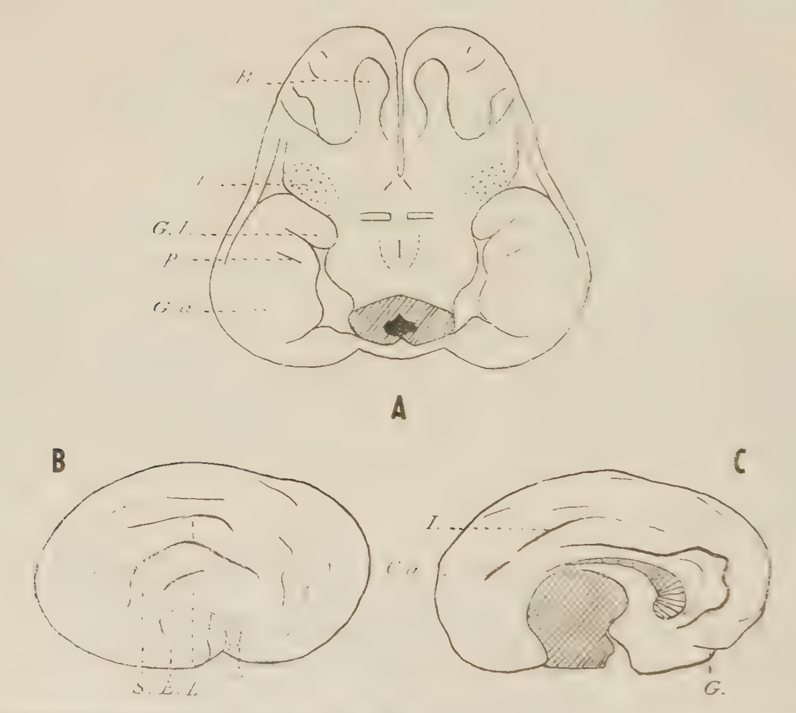
(5) P. Dupuy et J. Puisais, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1802 et M. Marichal, *Ann. Falsif. Fraudes*, 568, 1956, p. 155.

(6) G. M. Robinson et R. Robinson, *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 1647. Cité par L. Genevois, *Ann Nutrit. Alim.*, 9, 1955, p. 295

ANATOMIE COMPARÉE. — *Un cerveau de fœtus de Rorqual* (Balænoptera musculus *L.*). Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Cette étude, qui confirme les caractéristiques cérébrales des Cétacés, établies en 1952, met, pour la première fois, en évidence, les caractères particuliers du cerveau fœtal des Mysticètes : faible hauteur des Hémisphères, développement relatif du Rhinencéphale et, sur le *Neopallium*, présence d'un *Genualis* accusé à l'intérieur du Splénial.

Le cerveau des Cétacés est si complexe, à l'âge adulte, que, pour l'interpréter, il est indispensable d'observer des stades de l'évolution prénatale où les principaux caractères se trouvent déjà marqués. J'ai eu l'occasion d'exposer, ici même [1], la morphologie du cerveau d'un fœtus d'Odontocète, le Marsouin (*Phocæna communis* Cuv.). La présente Note se rapporte au cerveau fœtal d'un Mysticète, le Rorqual (*Balænoptera musculus* L.), que j'ai étudié à l'Université d'Oslo, grâce à M. le Professeur J. Jansen.



Fœtus de *Balænoptera musculus* L. (Rorqual), des Collections du Laboratoire d'Anatomie de l'Université d'Oslo (Norvège). Cerveau (Télencéphale), schémas. A. Face inférieure. B. Face latérale droite. C. Face interne de l'hémisphère gauche.

B, Bulbe olfactif. Ca, Calcarine. *e*, Scissure endorhinale. E, *Ectosylvia*. G, *Genualis*. G. a., *Gyrus ambiens*. G. l., *Gyrus lunaris*. I. Intercalaire. L, Latéral. *p*, *Sulcus piriformis*. S, *Suprasylvia*. *t*, Tubercule olfactif.

Grandeur naturelle.

Ce fœtus de Rorqual, d'une longueur totale de 72 cm, possède un Télencéphale assez large mais, relativement, moins élevé que celui des Odontocètes, comme le Marsouin, bien qu'à l'âge adulte le cerveau du Rorqual soit très élevé ([2]), en raison de la flexion extrême des Hémisphères.

Le Rhinencéphale est assez développé (*fig.* A), dans sa partie antérieure : les Bulbes et les Pédoncules olfactifs, les Tubercules olfactifs, et aussi, dans sa partie postérieure : les Lobes piriformes; au niveau de ces derniers, vers l'avant, le *Gyrus lunaris* (G. l.) est très net et, au-dessous de lui, existe un sillon qui lui est presque parallèle et caractérise également le Rhinencéphale du fœtus d'un autre Mysticète, le Mégaptère (*Megaptera boops* L.), décrit par R. Anthony (1925) : je nomme ce sillon le *Sulcus piriformis* (p.).

La Scissure rhinale qui, typiquement, sépare le Rhinencéphale du *Neopallium*, est effacée, comme il est de règle chez les Cétacés ([3]).

La plupart des sillons fondamentaux du *Neopallium* sont indiqués : sur la *face externe* (*fig.* B), l'*Ectosylvia* (E.), dans sa partie postérieure, la *Suprasylvia* (S.), le Latéral (L.), presque parallèles entre eux et faiblement arqués; il n'y a pas encore trace de l'operculisation ectosylvienne, si profonde chez l'adulte, en raison du jeune âge du fœtus. Sur la *face interne* des Hémisphères (*fig.* C), l'Intercalaire (I.) est séparé de la Calcarine (Ca.). Au-dessous de ces deux sillons fondamentaux, qui constituent le Splénial, et vers l'avant du *Neopallium*, le *Genualis* (G.), très marqué, circonscrit le Corps calleux.

Cette étude s'ajoute à celle, déjà citée, sur un cerveau fœtal de Marsouin (*Phocæna*), pour permettre d'établir les caractéristiques cérébrales des deux sous-ordres de Cétacés, Mysticètes et Odontocètes, au cours de leur développement intra-utérin.

	Fœtus.	
	Balænoptera (Mysticètes).	*Phocæna* (Odontocètes).
Forme des Hémisphères.....	Assez large, peu élevée	Large, très élevée
Rhinencéphale :		
Bulbes olfactifs.......	Nets	0
Pédoncules »	Nets	0
Tubercules »	En saillie	Visibles, non saillants
Lobes piriformes..........	Développés, avec *Gyrus lunaris* et *Sulcus piriformis*	Développés, sans *Gyrus lunaris* ni *Sulcus piriformis*
Scissure rhinale.............	Effacée	Effacée
Genualis (Sillon néopalléal)...	A l'intérieur du Splénial	Prolonge le Splénial

En résumé, chez les Cétacés, dès le stade fœtal, les Hémisphères cérébraux sont élargis et la Scissure rhinale, effacée. De plus, le Rhinencéphale,

très régressé dans le sous-ordre des Odontocètes (surtout vers l'avant), l'est beaucoup moins dans le sous-ordre des Mysticètes.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 243.
(2) M. Friant, *Acta anatomica*, 23, 1955, p. 242.
(3) M. Friant, *loc. cit.*, 1952.

PHYSIOLOGIE. — *Mécanismes d'action de l'adrénaline sur le cœur refroidi à 19-20°*. Note (*) de MM. **Jean Malmejac** et **Georges Chardon**, présentée par M. Robert Courrier.

Une étude électrophysiologique des accidents cardiaques observés chez le Chien ou le Singe refroidi à 18-20° montre qu'une défaillance progressive de la conduction intracardiaque, puis du nœud de Keith et Flack se produit. L'adrénaline à faible dose rétablit l'activité sinusale et améliore aussitôt la conduction dans les étages auriculaire et ventriculaire.

Nous avons déjà signalé que le cœur d'un chien ou d'un singe progressivement refroidi jusqu'à 18-20°, présente généralement après une phase de bradycardie sinusale (à 25-30 pulsations/mn), un rythme idioventriculaire extrêmement ralenti. La pression artérielle est alors effondrée (1). De tels effets cardiaques par refroidissement sont directement observés sur une préparation « cœur-poumon » (2).

Nous avons par ailleurs montré que ce rythme idioventriculaire déclenché par le froid était rapidement remplacé par *un rythme sinusal* si l'on administre, par voie endoveineuse et d'une manière continue, de l'adrénaline à faible dose (1 à 2 μg/kg/mn). Le rétablissement est *vraiment spectaculaire* (3). Comment l'adrénaline exerce-t-elle cette influence ?

Nos recherches à ce sujet sont poursuivies soit chez le Chien refroidi à 19-20°, soit sur des préparations cœur-poumons. Les courants d'action cardiaques sont simultanément enregistrés, par méthode bipolaire, en trois points différents : ventricule droit, auricule droit (ou gauche) et région du nœud de Keith et Flack.

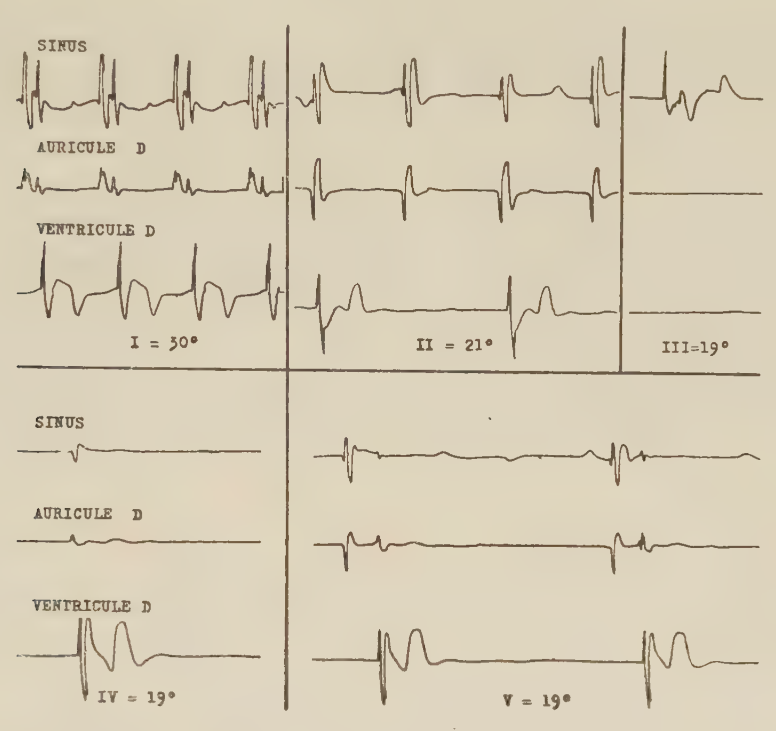
1. *Phase de refroidissement.* — Dans une première partie, la plus longue, le rythme sinusal est de plus en plus ralenti (*fig.* I). Il tombe à 50-60 pulsations/mn vers 30°.

Dans une deuxième partie, les troubles de la conduction prédominent. Ils se manifestent tout d'abord entre les étages auriculaire et ventriculaire par un retard de la conduction, puis par des blocs intermittents. Ceux-ci sont fréquents à 21-22° (*fig.* II).

L'activité auriculaire devient irrégulière et cesse enfin. Mais, à ce stade, alors que le silence électrique auriculaire est total, les enregistrements au

niveau du nœud de Keith et Flack sont encore normaux (*fig.* III). La conduction intra-auriculaire est donc abolie.

Aux troubles de la conduction auriculoventriculaire et auriculaire, vont succéder une réduction, puis un arrêt de l'activité sinusale. Le silence électrique est alors total dans l'ensemble de l'étage auriculaire. Le rythme idioventriculaire à 6-8 pulsations/mn est constitué.



Courants d'action enregistrés sur le cœur de chien, par méthode bipolaire, au niveau du sinus (nœud de Keith et Flack), de l'auricule et du ventricule droits.
Vitesse de déroulement du tracé : 1 s = 1,5 c/m.

1° *Pendant le refroidissement progressif :*

I. Rythme sinusal ralenti à 30°;
II. Dissociation auriculoventriculaire intermittente à 21°;
III. Persistance des courants d'origine sinusale à 19°, mais sans réaction auriculaire.

2° *Après apport d'adrénaline*, la température du cœur restant à 19° :

IV. Première reprise d'activité sinusale : elle est suivie d'une réponse auriculaire;
V. Rythme sinusal très ralenti : l'intensité des courants d'action sinusal et auriculaire augmente rapidement.

2. *Action de l'adrénaline.* — L'apport continu d'une faible quantité d'adrénaline (1 à 2 μg/kg/mn) exerce son action *simultanément* sur le nœud sinusal, qui reprend son activité, et sur la conduction intra-auriculaire [5]. Dès que le nœud de Keith et Flack reprend son rôle de « pace maker », les oreillette réagissent et suivent son impulsion (*fig.* IV). *La conduction*

intra-auriculaire est possible dès le moment où l'activité sinusale réapparaît. Les troubles de la conduction entre étages auriculaire et ventriculaire sont eux-mêmes rapidement corrigés : le cœur, quoique toujours à 19°, reprend un rythme sinusal ralenti (*fig.* V). Des manifestations de dissociation intermittente auriculoventriculaire continuent pourtant à être observées pendant des temps plus ou moins prolongés.

Les résultats rapportés montrent que les mécanismes d'action de l'adrénaline à faible dose sur le cœur refroidi à 18-20° sont divers, mais complémentaires. L'analyse électrophysiologique révèle, en effet, que l'influence de l'adrénaline s'exerce non seulement sur la tonicité du myocarde, mais aussi sur les différentes parties du système d'automatisme cardiaque.

Les expériences conduites sur le cœur à 18-20° montrent qu'à une telle température la conduction intracardiaque, puis l'activité du nœud sinusal, sont abolies. L'adrénaline à faible dose restaure ces deux formes d'activité : elle permet de faire rapidement réapparaître un rythme sinusal et de réaliser secondairement le réchauffement ([5]). Ces constatations, intéressantes pour corriger les accidents cardiaques observés en hypothermie provoquée, démontrent par surcroît que l'adrénaline exerce une influence favorable au maintien de l'activité automatique du cœur et à l'entretien du rythme sinusal.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

([1]) J. Malmejac et P. Plane, *Soc. Chirurgie*, Alger, mai 1956; *Bull. Acad. Méd.*, Paris, **140**, 1956, p. 311.

([2]) J. Malmejac et G. Neverre, *C. R. Soc. Biol.*, Alger, juillet 1956.

([3]) J. Malmejac, P. Plane et E. Bogaert, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2764 et J. Malmejac et P. Plane, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 978.

Nous avons été orientés vers une étude de cette action de l'adrénaline à faible dose par des observations antérieures nous ayant montré qu'au-dessous de 25-26° l'activité médullo-surrénale est complètement supprimée (J. Malmejac, G. Neverre et M. Montero, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 378 et 974).

([4]) Le tracé qui illustre cette Note donne (*fig.* IV) les courants d'action lors de la *première activité sinusale* après adrénaline. Ceux enregistrés au niveau du nœud de Keith et Flack sont peu intenses : l'étage auriculaire réagit pourtant aussitôt, quoique faiblement.

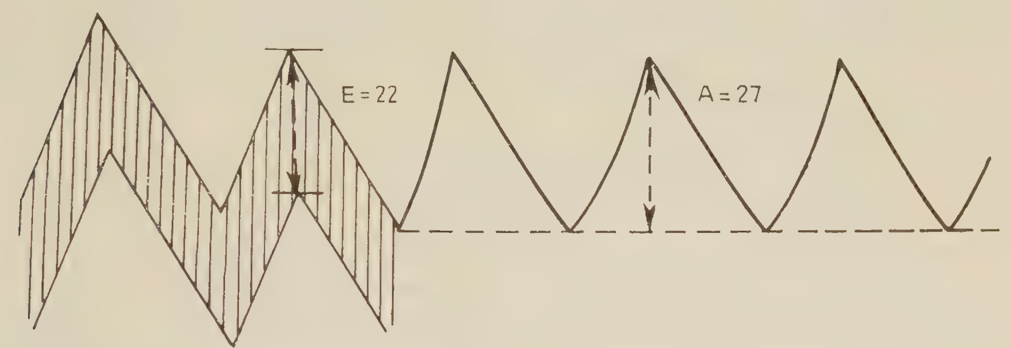
([5]) Ce sont de telles possibilités de correction de ce rythme idioventriculaire déclenché par l'hypothermie qui nous ont conduits à des recherches de chirurgie expérimentale sur « cœur exsangue » à 18-20° (J. Malmejac et P. Plane, *Bull. Acad. Méd.*, **140**, Paris, 1956, p. 416). Le ralentissement ventriculaire est tel qu'une large ventriculotomie droite est facilement réalisable sans hémorragie appréciable. La cavité ventriculaire droite, les valvules, leurs piliers sont examinés avec aisance. Après suture cardiaque, l'adrénaline assure la reprise cardiovasculaire.

RADIOPHYSIOLOGIE. — *La répartition de la consommation d'oxygène dans les deux poumons séparés et la cinédensigraphie étalonnée.* Note (*) de MM. **Maurice Marchal**, **Bernard Mensch** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La cinédensigraphie enregistre au moyen de la radioscopie médicale, la cinétique et les variations de densité du parenchyme pulmonaire d'un malade. Un multiplicateur d'électrons blindé est centré sur le champ pulmonaire au moyen de l'écran radioscopique habituel. Une chaîne d'amplificateurs et d'oscillographes enregistre simultanément ces variations photoélectriques et l'électrocardiogramme du malade.

Nous référant à nos précédentes publications [1], [2] nous désirons montrer que l'enregistrement de la pulsatilité du parenchyme pulmonaire peut nous donner une idée de l'importance de la circulation intra-parenchymateuse, à condition d'avoir un moyen d'étalonner les courbes de cinédensigraphie.

Cet étalonnage est utilisé actuellement pour la recherche des troubles pulsatiles pulmonaires (*fig.* 1).



Pouls pulmonaire d'amplitude A avec son étalonnage de hauteur E.

$\frac{A}{E} = \frac{27}{22} = 1,2 =$ indice de pulsatilité locale.

Récemment, l'un de nous (Bernard Mensch) a eu l'idée d'utiliser les possibilités de l'étalonnage automatique [2], [3] (Maurice Marchal et Marie-Thérèse Marchal) pour apprécier la répartition de la consommation de l'oxygène dans les deux poumons. L'étalonnage permet l'inscription sur le papier d'enregistrement d'une bande plus ou moins large, constituée par les oscillations à 100 périodes dues au rayonnement X modulé dont l'amplitude dépend des facteurs suivants : débit et tension du tube à rayons X, sensibilité de la cellule photoélectrique, amplification de la chaîne électronique.

A. [illegible]

1. [illegible]

a. [illegible]

b. la [illegible]

c. la morphologie, altérée ou non de la courbe.

[illegible]

2. [illegible]

3. [illegible] habituel allant du sommet à la base de chaque poumon.

4. La somme S de ces indices de pulsatilité locaux nous donne l'indice global de pulsatilité : poumon droit S. d. ; poumon gauche S. g.

[illegible] expérimentalement que pour un mouvement pulsatoire donné et [illegible] X [illegible] l'amplificateur et de l'épaisseur d'un corps absorbant placé entre le tube [illegible] X ou l'intensité X du générateur. L'indice de pulsatilité locale est donc valable quelle que soit l'amplification et quelle que soit l'opacité aux rayons X de la région examinée à condition de ne faire varier ni la tension, ni l'intensité X.

B. Liaison de cet indice circulatoire avec la ventilation du poumon séparé. — Le but de nos essais a été d'établir un coefficient fonctionnel qui soit à la fois circulatoire et ventilatoire.

[illegible] *pulsatilité globale S par le pourcentage de capacité vitale.* S. d. × C. V. d. pour le poumon droit et S. g. × C. V. g. pour le poumon gauche. Nous obtenons [illegible] caractéristique du poumon gauche.

Le rapport P. d./(P. d. — P. g.) est le coefficient fonctionnel recherché pour le poumon droit.

Le rapport P. g./(P. d. — P. g.) est le coefficient fonctionnel recherché pour le poumon gauche.

[illegible] méthodes classiques de bronchospirométrie (D. Brille, R. Kourilsky).

Selon notre expérience ce pourcentage peut être facilement tiré de l'examen statidensigraphique. (Examen photoélectrique de la ventilation en rayonnement X. M. Marchal[3]).

Nous avons constaté que les coefficients fonctionnels formés par la

méthode, qui fait intervenir en parts égales la capacité vitale et l'index global de pulsatilité, sont *très voisins des pourcentages de consommation d'oxygène* donnés par les méthodes classiques de bronchospirométrie (D. Brille). Notre étude porte sur 11 cas. Un seul cas est franchement discordant. Dans six cas, la concordance a été parfaite; dans quatre cas, elle a été approchée à 15 % près.

La nature de l'affection pulmonaire ne semble pas intervenir sur la précision du résultat.

Cette méthode qui fera l'objet d'une thèse mérite une étude plus complète, portant surtout sur un plus grand nombre de cas. Elle a l'avantage d'une innocuité complète pour le malade.

(*) Séance du 17 décembre 1956.
(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 973.
(2) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 458.
(3) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 124.
(4) *J. franç. Méd. Chirur. thorac.*, III, 6, 1949.

BIOLOGIE. — *Effets, sur l'ovaire de la Ratte prémature, de doses répétées d'extrait préhypophysaire. Contribution à l'interprétation du phénomène de la superovulation.* Note (*) de MM. Claude Aron, Léopold Asch et Robert Gandar, présentée par M. Robert Courrier.

Le nombre des corps jaunes formés, chez la Ratte prémature, dans les conditions de la lutéinisation expérimentale, n'apparait pas lié à la quantité de gonadostimuline agissante mais à sa durée d'action. Sur la base de ce résultat, les auteurs proposent une interprétation nouvelle du phénomène de la superovulation.

Deux d'entre nous ont montré que le nombre de pseudo-corps jaunes (1) formés chez la Ratte prémature, sous l'effet d'une gonadostimulation expérimentale, ne dépendait pas de la quantité de gonadostimuline mise en œuvre mais de sa durée d'action, elle-même liée aux conditions d'administration de l'hormone (2), (3). Nous avions constaté que le nombre des pseudo-corps jaunes dénombrés après 36 h, sous l'effet d'une injection unique d'une dose donnée d'extrait préhypophysaire, était significativement inférieur à celui obtenu, dans le même délai, après administration de cette même dose répartie en deux injections espacées de 12 h (respectivement 3,6 et 5,0).

On était donc fondé à se demander s'il ne serait pas possible, en prolongeant la durée de nos expériences et en répartissant en plusieurs injections régulièrement espacées une dose donnée de gonadostimuline, de susciter la formation d'un nombre de corps jaunes expérimentaux supérieur à celui des corps jaunes spontanés formés chez les rattes de notre élevage au cours du cycle œstral (6 environ, en moyenne).

Conduite des expériences. — Des rattes prématures de race Wistar, pesant de 40 à 60 g, ont reçu par la voie sous-cutanée, les unes, une injection unique de 500 mg d'un extrait de préhypophyse fraîche de Bœuf (24 animaux), les autres, 450 mg du même extrait répartis en trois injections espacées de 12 h et comportant chacune 150 mg (29 animaux).

L'autopsie a toujours été effectuée au bout de 54 à 56 h, à compter, pour le deuxième groupe d'animaux, de la première des trois injections successives. Dans tous les cas, l'on a dénombré, sur des coupes sériées des deux ovaires, le nombre de corps jaunes expérimentalement formés.

Résultats expérimentaux. — 1° Alors qu'après un délai de 36 h la lutéinisation expérimentale se traduit constamment chez la Ratte prémature par la formation de corps jaunes à ovule inclus, quelles que soient les modalités d'administration de la gonadostimuline, nous avons dénombré au bout de 54 à 56 h, parmi un nombre très important de corps jaunes à ovule inclus, un certain pourcentage de corps jaunes vrais.

2° Le tableau ci-dessous révèle en outre qu'en 54-56 h il apparaît le plus fréquemment de 1 à 8 corps jaunes sous l'effet de 1 × 500 mg d'extrait préhypophysaire, la moyenne par animal s'établissant à 6,7; que dans le même délai on obtient, par contre, le plus souvent 9 à 16 corps jaunes sous l'action de 3 × 150 mg d'extrait, la moyenne par animal s'élevant alors à 13,1.

	1 × 500 mg d'extrait préhypophysaire.		3 × 150 mg d'extrait préhypophysaire.	
Nombre de corps jaunes par animal.	Nombre de cas (24).	Pourcentage.	Nombre de cas (29).	Pourcentage.
1 à 4	7	29	2	7
5 à 8	12	50	3	10
9 à 12	3	12,5	8	27,5
13 à 16	1	4	11	38
17 à 20	1	4	2	7
21 à 24	–	0	1	3,5
25 à 28	–	0	2	7
Nombre total de corps jaunes	160	–	380	–
Nombre moyen de corps jaunes, par animal	6,7	–	13,1	–

Interprétation des résultats. — L'augmentation du nombre des corps jaunes observée en substituant à une dose de 500 mg d'extrait préhypophysaire trois doses successives de 150 mg confirme nos observations antérieures et justifie l'interprétation selon laquelle la seconde, puis la troisième dose de gonadostimuline suscitent la transformation lutéinique d'ovisacs qui n'étaient pas aptes à subir la lutéinisation lors de la première injection. L'évolution rapide des follicules ovariques chez la Ratte préma-

ture explique qu'ils aient pu acquérir cette aptitude lorsque 12 et 24 h après la première injection d'extrait préhypophysaire les conditions de la lutéinisation se trouvaient à nouveau réalisées.

Une telle conception permet en outre de formuler une hypothèse explicative à propos du mécanisme de la superovulation telle qu'elle a été provoquée par Smith et Engle grâce à l'implantation quotidienne de fragments préhypophysaires à des rattes prématures pendant 5 jours ([5]).

Car nous avons obtenu également, après 54 h, en répétant les injections d'extrait de préhypophyse, un nombre moyen de corps jaunes très supérieur à celui des corps jaunes cycliques formés chez les rattes de notre élevage.

Il est donc raisonnable de supposer que les implantations de préhypophyse pratiquées par Smith et Engle ont suscité la croissance, puis la rupture et la transformation lutéinique de groupes successifs d'ovisacs, entraînant ainsi la production d'un nombre d'ovules supérieur au nombre physiologique.

On pourrait objecter que notre technique a abouti le plus souvent à la formation de corps jaunes à ovule inclus et non pas à celle de corps jaunes vrais résultant de pontes ovulaires.

Ce phénomène s'explique par le délai nécessaire pour qu'un follicule soumis à l'action d'une première dose de gonadostimuline atteigne la taille d'un follicule préovulatoire et pour qu'il puisse alors subir la ponte ovulaire sous l'effet d'une seconde dose d'hormone gonadotrope. En effet, selon Vimeux ([6]), la ponte ovulaire requiert pour se produire chez les rattes prématures de son élevage un intervalle de 72 h entre deux injections successives de gonadostimuline.

Or, dans nos expériences, les courts délais écoulés entre les injections d'extrait préhypophysaire n'ont pas permis le plus souvent aux follicules d'acquérir les dimensions suffisantes pour se rompre sous l'effet d'une dose lutéinisante de gonadostimuline. Ils se sont donc presque constamment transformés en corps jaunes à ovule inclus ou pseudo-corps jaunes dont nous avons montré ailleurs qu'ils ne différaient du corps jaune vrai que parce qu'ils s'édifiaient à partir de follicules n'ayant pas atteint les dimensions de follicules préovulatoires ([7]).

Nos expériences nous autorisent donc bien à avancer l'idée que la superovulation n'est pas, comme l'ont cru certains auteurs, liée à la quantité de gonadostimuline agissante mais à l'action prolongée de cette dernière.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

([1]) La lutéinisation expérimentale aboutit, dans un délai de 36 h, chez la Ratte prémature comme chez le Cobaye, à la formation de corps jaunes à ovule inclus, dénommés pseudo-corps jaunes, dès 1932, par M. Aron ([4]).

([2]) Cl. Aron et L. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2240.

(3) Cl. Amos et L. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 418.
(4) M. Amos, *Arch. Anat. Histol. Embryol.*, 15, 1932, p. 257.
(5) P. E. Smith et E. T. Engle, *Amer. J. Anat.*, 40, 1927, p. 159.
(6) J. Vouhux, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1946.
(7) Cl. Amos et L. Asch, *C. R. Ass. Anat.*, n° 89, 1956, p. 204.

BIOLOGIE. — *Sur le cycle journalier de ponte de* Polistes gallicus *L.* (*Hyménoptères Vespides*). Note de M. Jacques Gervet, présentée par M. Louis Fage.

Nous étudions ici la répartition statistique des pontes du Poliste au cours de la journée; nous entendons par « journée » la période quotidienne de 7 h durant laquelle les cages d'élevage sont éclairées.

1. Distribution globale des œufs. Cycle de ponte. — *a. Cas d'un seul œuf.* — Quand une femelle ne pond qu'un œuf, la ponte se situe en moyenne avant la mi-journée. Le moment de l'émission peut se trouver à n'importe quelle heure, mais sa distribution statistique est représentée par une courbe asymétrique dont le maximum se place au cours de la deuxième heure, et la moyenne un peu avant la fin de la troisième (*fig.* 1).

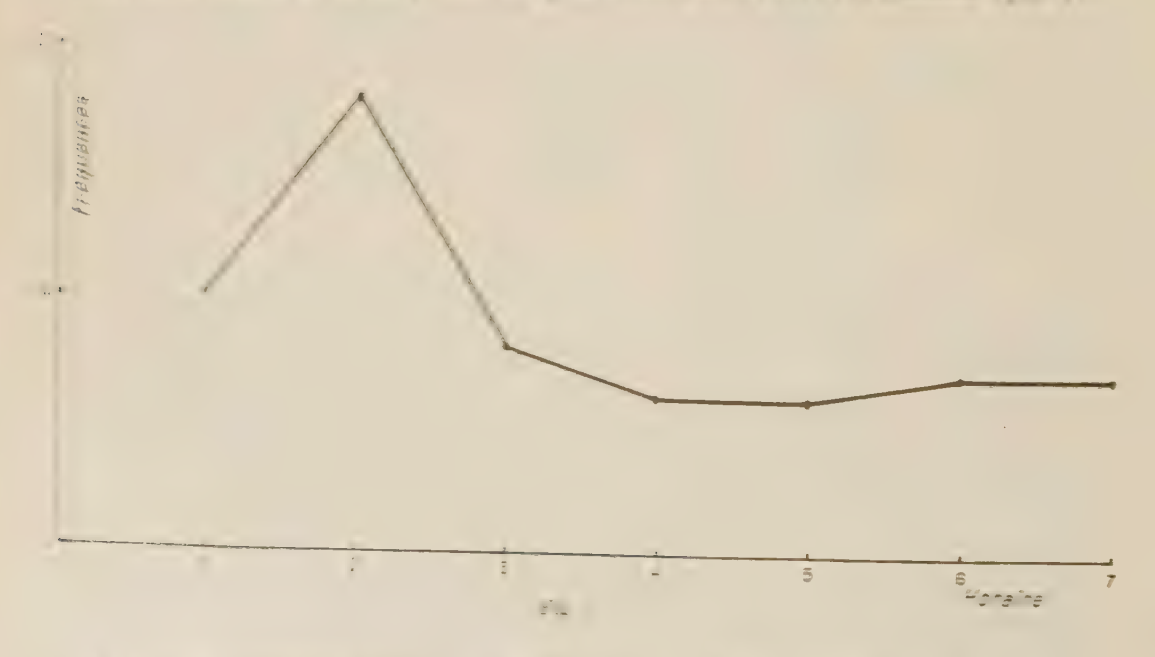


Fig. 1.

b. Cas de plusieurs œufs. — Si plusieurs œufs sont pondus, on observe que la première ponte tend à être d'autant plus matinale que la fécondité est plus forte. La figure 2 indique la position *moyenne* du premier œuf pour des pontes journalières totales allant de 1 à 9 œufs.

La ponte tend à se concentrer dans la première moitié de la journée : pratiquement, tous les œufs sont pondus avant la quatrième heure (*fig.* 3). Signalons toutefois que, surtout chez les Guêpes peu fécondes, la distribu-

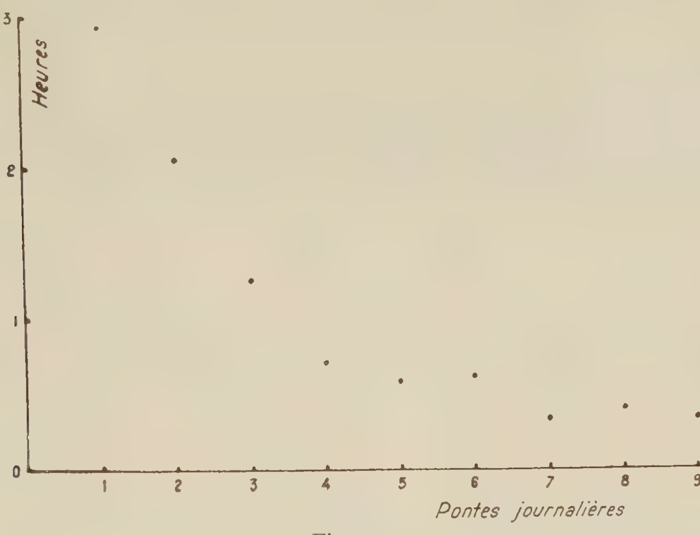


Fig. 2.

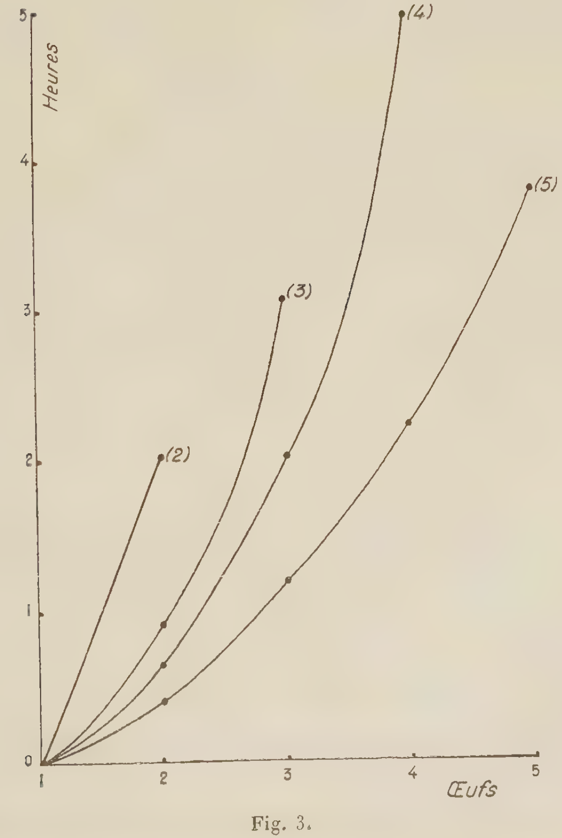


Fig. 3.

tion des pontes dans le temps peut être bimodale. Le premier maximum se trouve dans les premières heures, le second un peu après la mi-journée.

Les pontes ne se répartissent donc pas dans la journée d'une façon homogène : cette distribution caractéristique définit le *cycle journalier de ponte*.

2. Distribution des pontes successives. — La figure 3 montre que la distribution des œufs dans le temps pour des pontes journalières globales différentes se traduit par des courbes analogues : il semble y avoir une loi commune.

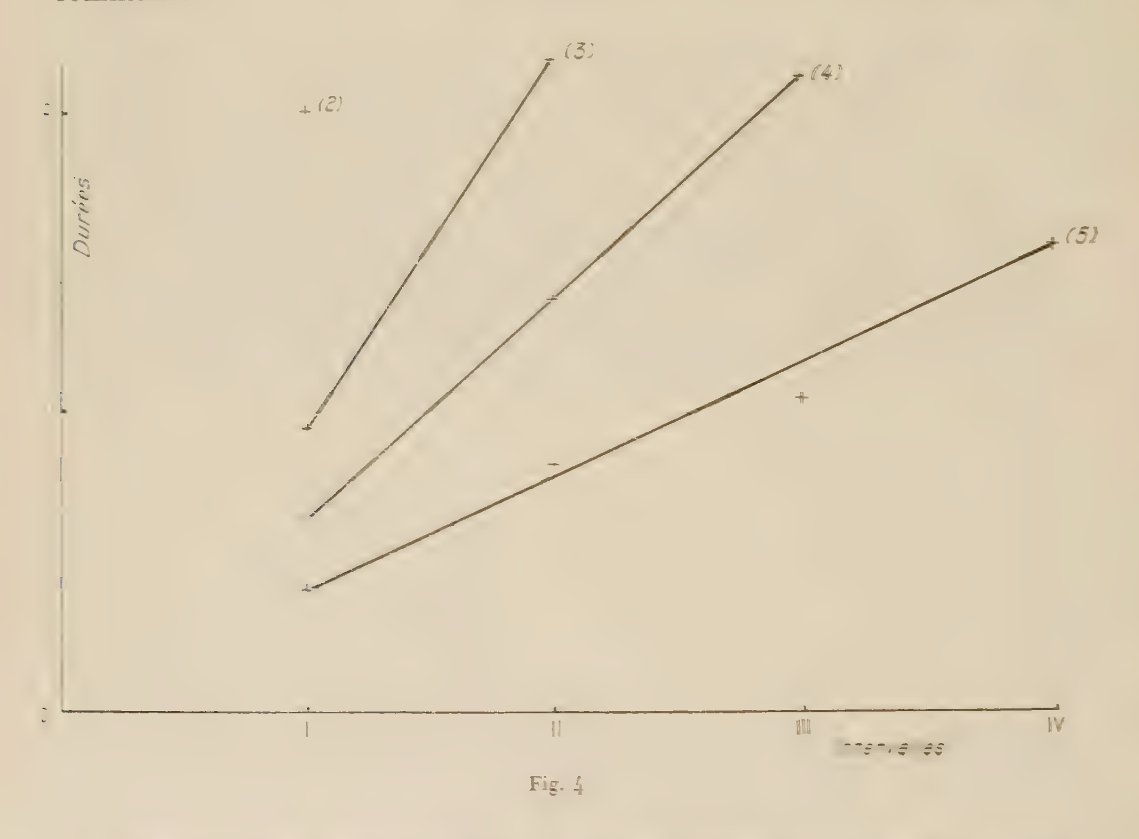


Fig. 4

a. L'intervalle de temps séparant deux pontes successives (*fig*. 4, abscisses) n'est pas constant : deux pontes consécutives sont d'autant moins proches que leurs numéros d'ordre sont plus grands.

b. La durée séparant deux pontes successives d'un rang donné est d'autant plus faible que la fécondité journalière est plus grande.

c. Pour chaque fécondité, la durée séparant deux pontes consécutives semble croître avec l'ordre de la ponte de ces œufs suivant une progression arithmétique.

Pour des fécondités différentes, les droites représentatives ne diffère-

raient que par leur pente a, chaque pente caractérisant une fécondité journalière donnée. Et l'on a : $a_3 > a_4 > a_5$.

d. Ceci indiquerait que l'heure des différentes pontes successives (*fig.* 3), s'inscrit dans chaque cas sur des courbes paraboliques.

Ces caractères de la ponte chez le Poliste ont ceci de remarquable qu'ils ne dépendent pas de l'individu, mais du nombre d'œufs pondus dans la journée envisagée : la fécondité moyenne est très variable suivant les sujets, mais, lorsqu'une Guêpe habituellement très féconde pond incidemment peu d'œufs dans la journée, l'émission de ces œufs s'effectue suivant les normes statistiques d'une Guêpe de fécondité médiocre.

GÉNÉTIQUE. — *Mutations* alba *et* pseudo-alba *chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus *Brandt*. Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

La pigmentation noire des yeux et brun très foncé des tergites de l'Oniscoïde *Porcellio dilatatus* est due à un réseau dense de chromatophores chargés d'un pigment du groupe des ommochromes (Becker) [1]. Cette pigmentation normale est sujette à de nombreuses variations héréditaires qui affectent parallèlement, non seulement l'ensemble des Isopodes terrestres, mais également certains Isopodes marins (Bocquet) [2].

1° *Mutation* alba. — Elle se caractérise par l'absence totale de pigment aussi bien dans les yeux que sur le reste du corps qui apparaît translucide. Il s'agit donc d'une dépigmentation encore plus poussée que chez les mutations *alba* étudiées par Vandel [3] chez *Trichoniscus elisabethæ* et *Metoponorthus pruinosus* et par De Lattin [4] chez *Oniscus asellus* L. L'individu qui a été le point de départ de cette étude est un ♂ dépigmenté trouvé dans une cave à Poitiers en 1954. Il a été croisé avec une jeune ♀ de phénotype sauvage, la descendance n'a comporté que sept individus (4 ♂; 3 ♀) tous d'aspect sauvage. L'une des ♀ étant morte, les deux autres ont été croisées avec un de leurs frères :

La première a mis bas en 1955-1956 quatre portées de 82 pulli et la deuxième quatre portées de 73 pulli.

Les phénotypes des pulli se répartissent ainsi :

	Alba.	Sauvages.
♀$_1$	21	61
♀$_2$	19	55

soit un total de 40 individus *alba* pour 116 sauvages, ce qui correspond à une disjonction de monohybridisme (chiffres théoriques 39 et 117).

L'absence totale de pigment correspond donc à une mutation récessive, offrant

ainsi le même comportement que les mutations *alba* précédemment étudiées chez les Oniscoïdes. Elle semble s'accompagner d'une fécondité affaiblie.

2° *Mutation pseudo-alba*. — Elle se caractérise par une dépigmentation totale des sternites et des appendices, une coloration jaunâtre diffuse des tergites, à l'exception des trois premiers tergites du pléon qui apparaissent brun clair. Les yeux sont rose violacé. La pigmentation du réseau de chromatophores est par ailleurs tardive et les jeunes demeurent longtemps translucides, avec des yeux rose pâle. Deux individus adultes (♀, ♂) recueillis en 1954 dans une cave, à Ruffec (Charente) ont été le point de départ de cette étude.

La ♀ a mis bas en avril 1954 une portée de 29 individus se répartissant ainsi : aspect sauvage : 5 ♂, 12 ♀ ; *pseudo-alba* : 4 ♂, 8 ♀. En 1955, par contre, les trois portées de 82 pulli (40 ♂, 42 ♀) étaient uniquement composées d'individus *pseudo-alba*.

Analyse de la première portée :

a. Pour vérifier la pureté de la race *pseudo-alba*, qui, d'après Vandel (1945), correspondrait à une sommation chez de nombreux Oniscoïdes (*Chætophiloscia elongata*, *Porcellio laevis*, *Armadillidium nasatum* et *Armadillidium vulgare*), tous les individus *pseudo-alba* ont été croisés entre eux, à raison de 2 ♀ par ♂. Deux sont mortes sans descendance, les six autres ont donné naissance aux portées suivantes en 1955-1956 :

♀ $_1$: 84 pulli (4 portées)		♀ $_4$: 6 pulli (1 portée)
♀ $_2$: 4 » (1 portée)		♀ $_5$: 103 » (3 portées)
♀ $_3$: 5 » (1 »)		♀ $_6$: 58 » (3 »)

Les 260 pulli étaient tous du type *pseudo-alba*. Par ailleurs trois F_3 ont été constituées avec des individus *pseudo-alba* issus des ♀ 2 et 3. Les trois ♀ ont donné naissance, à raison de deux portées par ♀, à 32 pulli tous *pseudo-alba*. Ces résultats vérifient donc bien la pureté de la race *pseudo-alba* chez *Porcellio dilatatus*.

b. Les 10 ♀ d'aspect sauvage de la portée originelle ont été croisées avec leurs frères du même phénotype. Tous ces croisements ont donné naissance à des portées mixtes correspondant à une disjonction mendelienne de monohybridisme.

Ainsi la portée originelle était composée d'individus *pseudo-alba* (12) et d'hybrides d'aspect sauvage (17). Elle devait correspondre à un croisement en retour de la ♀ *pseudo-alba* avec un ♂ hybride de la même population. Les portées ultérieures de cette même ♀ ont eu, par contre, le ♂ *pseudo-alba* comme père.

Le caractère *pseudo-alba* de *Porcellio dilatatus* est donc sous le contrôle d'un gène autosomique, que je désignerai par le symbole *pa*, récessif par rapport à un gène + dont dépend la pigmentation normale du corps et des yeux.

	Pseudo-alba.	Sauvage.
♀1	12	53
♀2	12	40
♀3	42	123
♀4	5	12
♀5	3	5
♀6	14	49
♀7	19	71
♀8	14	62
♀9	42	102
♀10	9	32
Total	172	549
Nombres théoriques	180	541

(1) *Z. f. ind. Abstammuntgs-un Vererbungslehre*, 80, 2, 1942, p. 157-204.
(2) *Arch. Zool. Exp.*, 90, 4, 1953, p. 188-450.
(3) *Bull. Biol. France-Belgique*, 79, 2-3, 1945, p. 168-216.
(4) *Zool. Anz.*, 125, 1939, p. 309-324.

BIOCHIMIE. — *Purification de la β-glycuronidase du suc d'*Helix Pomatia *L.* Note (*) de Mme **Annette Alfsen**, présentée par M. Robert Courrier.

Après fractionnement par le sulfate d'ammonium du suc digestif d'*Helix Pomatia*, adsorption sur gel de phosphate tricalcique à différents pH la préparation est fractionnée par l'éthanol à — 5° dans les conditions appropriées. On obtient une β-glycuronidase sous forme d'un précipité d'aspect cristallin dont l'activité est de 750 unités Fishman par microgramme d'azote.

La richesse en β-glycuronidase du suc digestif d'*Helix Pomatia* L. ayant été mise en évidence antérieurement (1), (2), (3), nous avons cherché à obtenir l'enzyme purifié à partir de ce matériel. Le suc obtenu selon la méthode décrite par P. Jarrige et R. Henry (3) titre 120 000 unités Fishman (4) et contient 25 mg d'azote par millilitre en moyenne. Sur ce suc dilué au 1/10e, nous avons effectué une précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium. A pH 6,5 entre 40 et 50 %, on précipite 85 % de la glycuronidase présente dans le suc traité, tandis que la sulfatase reste, en majeure partie, dans le surnageant. Le précipité est repris par du tampon acétoacétique pH 4,5, 0,1 M et dialysé contre l'eau courante pendant 18 h.

Deux adsorptions successives sur gel de phosphate tricalcique (5) permettent d'éliminer la majeure partie des pigments et de la sulfatase restante : la première adsorption se fait à pH 5, en trois fois avec des quantités décroissantes de gel. Le surnageant obtenu est amené à 65 %

de $SO_4(NH_4)_2$ et le précipité redissous est traité à pH 7,5 par le gel de phosphate tricalcique.

Après dialyse pendant 18 h, on obtient une solution jaune rosée contenant 40 % de la β-glycuronidase initiale et titrant 200 U par microgramme d'azote.

Dans une étude systématique nous avons précisé les conditions de concentration en éthanol, de pH, de force ionique et de température, nécessaires à la purification finale par la méthode de Cohn [6] :

A — 5°, 17 % d'éthanol, pH 6,9, force ionique 0,09, on obtient un précipité peu important qu'on centrifuge à basse température et qu'on élimine. Le surnageant est amené à 26 % d'éthanol, pH 5, en présence de tampon citrate 0,05 M. Le précipité qui se forme est à nouveau éliminé après centrifugation. Le surnageant est amené à 56 % d'éthanol, Γ/2 (0,02) en présence de tampon citrate pH 5. Il se forme alors un précipité jaune paille qui est recueilli dans de l'eau distillée et dialysé 48 h à basse température.

La solution obtenue contient environ 30 % de l'activité glycuronidase initiale et seulement 0,23 % des protéines du suc d'*Helix Pomatia*.

Après dessiccation, à basse température sous vide et sur P_2O_5, on obtient une poudre jaune, brune et brillante qui, au microscope, se présente sous la forme de cristaux polyédriques irréguliers, inégalement teintés de jaune : 25 ml de suc d'*Helix Pomatia* fournissent par cette méthode 10 mg en moyenne de cette poudre qui titre 106 000 U/mg, soit 750 U par microgramme d'azote en moyenne.

Les microanalyses des principaux éléments, réalisées par Mme Abramson, sur trois préparations différentes, ont donné les résultats suivants :

Carbone (%)	47,25	45,50	47,25
Hydrogène (%)	7,12	7,20	7,10
N (%)	13,47	11,65	12,82
Cendres (%)	2,50	5,40	3,20

Des électrophorèses sur papier faites avant les précipitations alcooliques, sur la solution obtenue après la deuxième adsorption sur gel de phosphate, révèlent deux bandes contiguës d'intensité inégale dans la zone des γ-globulines du sérum. Si l'on traite les bandes de l'électrophorèse par le glycuronide de phénolphtaléine, on constate que la glycuronidase est localisée sur la fraction protéique la plus importante.

Après purification finale, on trouve une bande unique en colorant les protéines ou la β-glycuronidase et en opérant aux pH de 4, 4,5, 5, 6, 7 et 8,6.

D'après ces électrophorèses, le point isoélectrique de la protéine se situe entre 5 et 6. Cela est en accord avec les résultats de W. H. Fishman et P. Bernfeld [7] concernant une préparation purifiée de β-glycuronidase de

foie de veau ayant une activité de 110 000 U environ par milligramme et un pH_i compris entre 5 et 6.

Conclusion. — On peut conclure que la β-glycuronidase du suc d'*Helix Pomatia* a été obtenue sous une forme très purifiée et qu'elle a les caractères d'une protéine. L'étude des propriétés enzymatiques, spécificité et cinétique, de cette préparation est en cours d'exécution.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) R. Henry, M. Thévenet et P. Jarrige, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 897.

(2) R. Henry et M. Thévenet, *Ann. Endo.*, 14, 1953, p. 628.

(3) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 886.

(4) P. Talalay, W. H. Fishman et C. Huggins, *J. Biol. Chem.*, 166, 1946, p. 757.

(5) D. Keilin et E. F. Hartree, *Proc. Roy. Soc.* (London), B 124, 1938, p. 397.

(6) E. J. Cohn, L. E. Strong, W. L. Hughes, D. J. Mulford, J. N. Ashworth, M. Melin et H. L. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 459.

(7) W. H. Fishman et P. Bernfeld, *Methods in enzymology*, I., S. P. Colowick et N. O. Kaplan, éd., Acad. Press., 1955, p. 262.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de deux systèmes d'oxydation de l'éthanol dans* Acetobacter xylinum. Note (*) de M. **Paul Prieur**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'*Acetobacter xylinum* possède deux systèmes d'oxydation de l'éthanol, l'un fonctionnant en milieu alcalin en présence de DPN, l'autre actif en milieu acide est insensible au DPN.

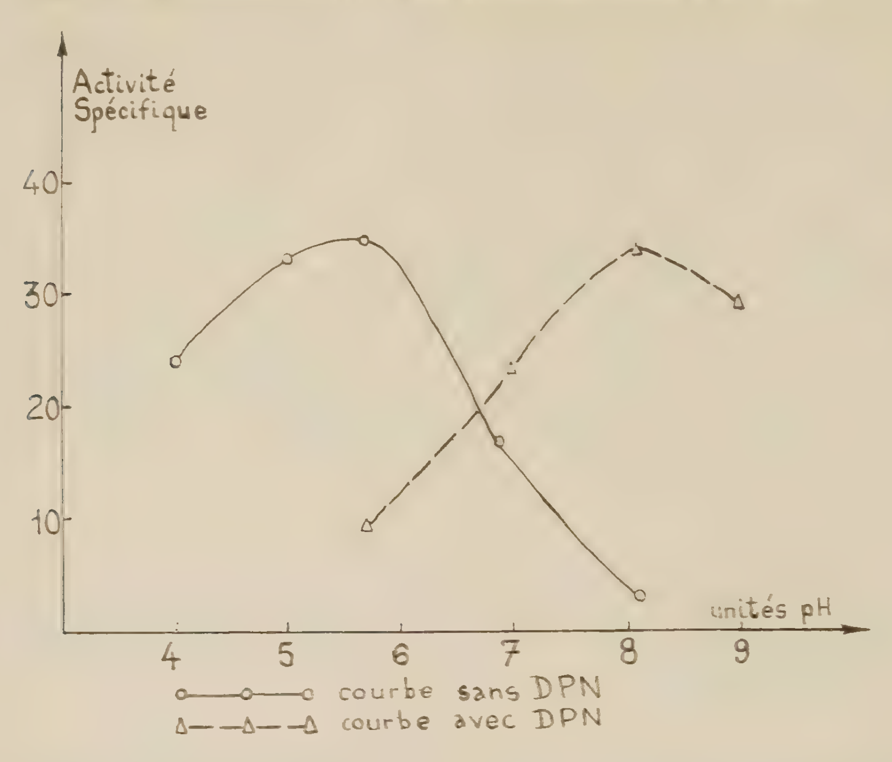
On admet classiquement que le premier stade d'oxydation de l'éthanol est une déshydrogénation en acétaldéhyde, avec intervention d'un transporteur d'hydrogène, le di- ou le triphosphopyridine nucléotide (DPN ou TPN) [1], [2] :

$$\frac{1}{2}\,CH_3CH_2OH + DPN \rightleftharpoons CH_3CHO + DPNH.$$

Nous avons trouvé, dans les extraits de *Acetobacter xylinum* préparés suivant la technique de H. Mc Ilwain [3], deux systèmes enzymatiques susceptibles d'oxyder l'éthanol. Toutes nos expériences ont porté sur le premier stade d'oxydation, l'acétaldéhyde étant bloqué par la semicarbazide. Nous mesurons la consommation d'oxygène par les extraits suivant la technique manométrique classique de Warburg, à différents pH, en présence et en absence de DPN.

L'extrait brut dialysé permet de construire deux courbes indiquant les variations de l'activité spécifique en fonction du pH (*fig.*) :

— l'une, en absence de DPN, montre un maximum à pH 5,7;
l'autre, en présence de DPN, un autre maximum à pH 8,1.



Ce même extrait, centrifugé 2 h à 80 000 × g permet une séparation satisfaisante des deux activités.

Oxydation de l'éthanol par l'extrait de Acetobacter xylinum.

	pH 5,7.			pH 8,1 (+ DPN).		
	Activité		Pourcentage d'activité retrouvée.	Activité		Pourcentage d'activité retrouvée.
	spécifique (*).	totale (**).		spécifique.	totale.	
Extrait initial........	31	84 000	–	36	97 700	–
Surnageant	0	0	0	2	1 950	2
P. Ax................	51.5	83 000	98.7	12	19 300	19.7
Surnageant + P. Az. v.	0	0	0	58.5	57 000	58.5
P. Ax + P. Az. v.....	51	82 110	97.9	–	–	–

(*) Activité spécifique : µl d'oxygène consommé par milligramme de protéine et par heure.

(**) Activité totale : activité spécifique × poids de protéines en milligrammes. Protéines dosées d'après la technique de Gornall, Bardawill, David (

P. Ax : particules d'*Acetobacter xylinum*.

P. Az. v. : particules d'*Azotobacter vinelandii*.

Le système contient :

Éthanol........ ...	25 µm	Semi-carbazide	250 µm
DPN...............	5 µm	Tampon phosphate de potassium pH 5,7 ou 8,1...	200 µm

Extrait initial...............	2,26 mg de protéines
Surnageant..................	2,70
P. Ax	[illegible]
[illegible]	[illegible]

Nous constatons que les particules renferment la quasi-totalité de l'activité acide (99 %), ainsi qu'une faible part de l'activité alcaline (20 %), cette dernière pouvant s'expliquer par le fait que nous travaillons avec des particules non lavées. Dans le surnageant, par contre, on ne retrouve directement aucune des deux activités. Mais, si l'on ajoute au surnageant des particules de *Azotobacter vinelandii* [4], on restaure son activité alcaline. Comme ces particules d'Azotobacter possèdent une DPNH-oxydase, nous en concluons que *Acetobacter xylinum* oxyde l'éthanol en milieu alcalin par un système enzymatique soluble qui ne peut fonctionner qu'en présence de DPN, à la condition que ce transporteur d'hydrogène soit réoxydé par une oxydase présente dans les particules. Ce système est évidemment différent de celui qui fonctionne en milieu acide et qui, lui, n'exige pas la présence du DPN.

Cette notion de deux systèmes d'oxydation se trouve confirmée par des essais de fractionnement à l'aide du sulfate d'ammonium. Dans ce cas, l'activité acide se trouve entièrement dans le précipité obtenu entre 0 et 30 % de saturation, l'activité alcaline dans le précipité obtenu à partir de 50 % de saturation.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(1) *Methods in enzymology*, 1, 1955, p. 500.

(2) *Methods in enzymology*, 1, 1955, p. 504.

(3) *J. Gen. Microbiol.*, 2, 1948, p. 228.

(4) Ces particules sont obtenues par centrifugation d'un extrait de cellules préalablement traitées par l'acétone. Nous avons vérifié qu'elles n'ont par elles-mêmes aucune action sur l'éthanol quel que soit le pH, et ceci en présence comme en absence de DPN.

(5) A. G. Gornall, C. J. Bardawill et M. David, *J. Biol. Chem.*, 117, 1949, p. 751.

PHARMACOLOGIE. — *Sur une nouvelle série de composés neuroplégiques dérivés de la phénothiazine*. Note (*) de MM. **Josef Schmitt, Jacques Mercier, Michel Aurousseau, André Hallot** et **Pierre Comoy**, présentée par M. Léon Binet.

On sait que les propriétés sédatives de la prométhazine (I) sont renforcées si l'on substitue à la chaîne diméthylamino-isopropylique greffée sur l'atome d'azote de la phénothiazine le radical diméthylaminopropylique non ramifié (promazine) (II). En outre, en créant simultanément sur le noyau de la phénothiazine une asymétrie par l'introduction d'un radical convenable, de préférence en position 3, on obtient des dérivés hautement actifs tels que la chlorpromazine (III).

Il nous a paru intéressant de remplacer l'atome de chlore, qui est présent dans la molécule de la chlorpromazine et que l'on rencontre peu dans les substances naturelles, par un groupement acylique dérivant d'un acide

gras de faible poids moléculaire. En effet le groupe cétonique est considéré lui-même comme un radical hypnogène et, l'acétophénone, par exemple, a déjà été utilisée en Pharmacopée sous le nom d'hypnone; de plus les amino-cétones phénothiaziniques ainsi envisagées, appartiennent à une classe réputée pour des activités pharmacodynamiques fortement prononcées.

Dans le tableau suivant nous résumons les données physiques concernant les quatre premiers termes de cette série, leurs sels, leurs oximes et, pour deux d'entre eux, leurs iodométhylates. Dans un travail ultérieur nous reviendrons sur la préparation de ces substances.

S — N — CH_2 — CH—CH_3 — N — H_3C CH_3 (I)

S — N (R) — CH_2 — CH_2 — CH_2 — N — H_3C CH_3

(II) —R=H. (V) —R=CO—CH_2—CH_3,
(III) —R=Cl, (VI) —R=CO—CH_2—CH_2—CH_3,
(IV) —R=CO—CH_3. (VII) —R=CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.

R.	—CO—CH_3.	—CO—CH_2—CH_3.	CO—CH_2—CH_2—CH_3.	CO—CH_2—CH_2 | CH_3—CH_2
Aminocétone.....	Huile jaune (IV) $É_0$ [illegible] 225°	Cristaux jaunes (V) F 69-70° $É_1$ 250°	Huile jaune-orange (VI) $É_1$ 260-270°	Huile jaune-rouge (VII) $É_{0,4}$ 230°
Oxalate acide....	Cristaux jaune pâle (méthanol) F 187-189° Décomposition	Cristaux jaunes (méthanol) F 147-149° Décomposition		
Maléate acide....	Cristaux jaunes F 135-136° (acétate d'éthyle) (1522 CB)	Cristaux jaune brillant (acétone) F 135°	Cristaux jaunes (acétone) F 132-133°	Prismes jaune d'or (acétate d'éthyle) F 110-111°
Oxime........	Aiguilles incolores (acétate d'éthyle) F 156-157°	Petits cristaux jaune pâle (alcool) F 167-168°	Cristaux jaunes (alcool) F 142°	Cristaux jaunes (alcool) F 142°
Iodométhylate....	Cristaux jaunes (alcool) F 99-101°	Cristaux jaunes (isopropanol) F 79-80°		

Nous décrirons succinctement les propriétés pharmacodynamiques du maléate acide de l'acétyl-3-diméthylamino-3′ propyl-10 phénothiazine (1522 CB). Les propriétés des autres corps seront données ultérieurement.

Le 1522 CB se distingue par son action adrénolytique et ses effets dépresseurs sur le système nerveux central. Chez le Chien anesthésié au chloralose, ce corps administré par voie veineuse, fait disparaître dès la dose de 0,01 mg/kg l'action hypertensive d'une faible dose d'adrénaline (0,001 à 0,004 mg/kg). Avec 0,1 mg/kg de 1522 CB, l'effet de ces mêmes doses d'adrénaline est franchement inversé.

Sur le système nerveux le 1522 exerce une activité hypnotique propre qui se manifeste chez la Souris, par voie sous-cutanée dès 1 ou 3 mg/kg. Chez le Chien, à la dose de 0,5 à 1 mg/kg ce corps empêche l'épilepsie corticale par excitation directe du cortex cérébral et il diminue considérablement les réponses électroencéphalographiques (activations) aux stimuli périphériques nociceptifs. A la dose de 0,5 ou 1 mg/kg il prolonge deux à trois fois la durée de l'hypnose (chez la Souris) par divers barbituriques (hexobarbital, mébubarbital, butobarbital, penthiobarbital) et l'effet anesthésique de l'éther. A ces mêmes doses il potentialise chez la Souris, l'action analgésiante de la morphine. Ces effets peuvent être expliqués par la dépression qu'il exercerait sur l'activité du centre activateur ascendant de la substance réticulée du tronc cérébral : réactivité qui, ainsi que l'ont montré les travaux de Magoun et Moruzzi, conditionne l'état vigile du cortex.

De plus le 1522 CB se révéle être un anti-émétique puissant (chez le Chien soumis à l'action de l'apomorphine); il se montre très hypothermisant chez la Souris et le Rat. Il inhibe très fortement certains réflexes cardio-vasculaires centraux tels que ceux dus à l'anoxie ou à l'occlusion des carotides.

Administrée par voie veineuse, chez le Chien, cette substance manifeste des propriétés hypotensives et diminue le travail du cœur.

A la périphérie ce corps possède un pouvoir anesthésique local de surface comparable à celui de la cocaïne. De plus, administré au Lapin, par voie sous-cutanée, à la dose de 0,5 mg/kg il potentialise l'anesthésie de la cornée par la cocaïne. Chez cette même espèce le 1522 renforce également la curarisation par le triiodoéthylate de gallamine (3697 R.P.).

Cette substance ne possède qu'un faible pouvoir anti-sécrétoire vis-à-vis de la sécrétion salivaire provoquée par excitation de la corde du tympan. Enfin ses propriétés antispasmodiques et antihistaminiques sont modérées.

La toxicité aiguë du 1522 CB a été déterminée chez la Souris. La dose léthale 50 % par voie veineuse est de 70 mg/kg (poids de la base) et de 130 mg/kg par voie buccale. Des essais d'intoxication chronique poursuivis chez le Rat pendant plus de 250 jours n'ont révélé aucune action nocive ni sur la crois-

santé des animaux, ni sur leur formule sanguine, ni sur leurs fonctions hépatiques ou rénales.

(*) Séance du 2 janvier 1957.

VIROLOGIE. — *Influence de quelques facteurs sur la multiplication du virus de la mosaïque du tabac dans des disques de feuilles immergés.* Note de M. **Léon Hirth**, Mlle **Rose Galzy** et M. **Pierre Slizewicz**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de la multiplication du virus de la mosaïque du tabac dans des disques de feuilles immergés permet de mettre en évidence l'action du lait de coco, de l'acide indole acétique, des sels minéraux et de la lumière sur la multiplication du virus.

G. Segretain [1], L. Hirth et G. Segretain [2] ont montré que le lait de coco n'avait pas d'action directe sur la teneur en virus de la mosaïque du tabac contenu dans des cals de Crown-gall de tabac cultivés *in vitro*. Cependant comme nous l'avions trouvé il existe une compétition entre la multiplication du virus et celle des cellules [2]; il était intéressant d'étudier l'action du lait de coco sur la multiplication du virus quand celui-ci se développe dans des cellules qui ne se divisent guère.

Les essais sont entrepris sur des disques de feuilles de *Nicotiana tabacum* (variété White Burley). Les feuilles sont inoculées *in situ* avec une suspension purifiée contenant environ 3 mg de virus par millilitre; 24 h après, les feuilles sont prélevées et l'on y découpe avec un emporte-pièce des disques de 4,5 cm de diamètre. Les disques mouillés sur leurs deux faces sont laissés flottants dans les milieux liquides répartis dans des boîtes de Pétri; ils y sont abandonnés huit jours, soit à la lumière, soit à l'obscurité. En fin d'expérience le virus est extrait des disques par deux centrifugations à 6 000 t/mn alternant avec deux ultracentrifugations à 35 000 t/mn; remis en suspension il est titré en mesurant au spectrophotomètre de Beckman l'absorption des solutions à 2 650 Å; les résultats sont vérifiés par la méthode sérologique classique et par celle des lésions locales provoquées par l'inoculation des suspensions à *Nicotiana glutinosa*.

Au cours des essais on constate que certains milieux contenant du lait de coco favorisent le développement de bactéries et de champignons malgré la présence de sulfadiazine (0,100 mg/l) et de nystatine (0,080 mg/l); on a procédé pour un certain nombre d'expériences à la stérilisation des feuilles par un bref passage dans l'hypochlorite de calcium ce qui, comme nous l'avons vérifié, ne modifie pas la multiplication du virus. D'autre part, on a observé que les produits bactériens et fongiques qui polluaient le milieu n'apportaient aucun changement aux faits observés.

Les milieux, ajustés à pH 5o, ne sont généralement pas renouvelés pendant la durée de l'expérience afin d'être dans des conditions aussi voisines que possible de celles des cultures de tissus. Trois sortes de milieux de base sont utilisées : eau, solution de Knop diluée au demi, solution de Knop au demi additionnée d'Acide Indole Acétique (A. I. A.) à la concentration de 10^{-6} ; à ces milieux on ajoute du lait de coco dont la concentration finale varie entre 5 et 15 %.

Dans une première série d'essais faits à la lumière on observe, en absence de source carbonée dans les milieux de base, que le lait de coco favorise la multiplication du virus de façon significative. Les milieux à base de Knop au demi et à 10 % de lait de coco sont ceux qui ont donné les différences les plus considérables. Le lait de coco agit sans doute dans ce cas grâce aux éléments carbonés qu'il contient. De façon à éliminer l'apport énergétique dû aux glucides présents dans le lait de coco les essais sont repris en ajoutant 20 g de glucose par litre aux milieux de base. Les expériences sont réalisées à la lumière et à l'obscurité.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus au cours de plusieurs essais effectués à la concentration de 10 % de lait de coco qui s'est révélée la plus intéressante.

Milieux de base additionnés de 20 g de glucose par litre.	Disques disposés à la lumière (*).			Disques disposés à l'obscurité (*).		
	Traités (10 % de lait de coco).	Témoins.	Différence en % par rapport au témoin.	Traités (10 % de lait de coco).	Témoins.	Différence en % par rapport au témoin.
Eau	949	923	+ 2,8	678	633	+ 2
Knop au demi	791	1 197	−36,5	544	796	−31,7
Knop au demi + AIA à 10^{-6}	906	1 043	−13,1	791	660	+19

(*) Les chiffres donnés représentent la teneur en virus de deux disques exprimée en divisions de l'appareil de Beckman (moyenne de 6 à 12 mesures).

Les résultats ci-dessus étudiés statistiquement montrent :

1° *A la lumière*, qu'en présence de Knop au demi additionné de glucose le lait de coco inhibe de façon significative la multiplication du virus. Si l'on ajoute du A. I. A. à ce milieu, bien qu'il y ait toujours inhibition, celle-ci n'est plus significative.

2° *A l'obscurité*, l'inhibition est importante et significative pour les milieux à base de Knop sans A. I. A., mais en présence de cette dernière substance l'effet du lait de coco est inversé et l'on observe une exaltation significative de la multiplication du virus.

En absence de sels le lait de coco est sans action.

Nous avons tout d'abord pensé que l'activité du lait de coco sur la multiplication du virus pourrait être due aux substances de croissance

[illegible]

[illegible] de A. I. A.

[illegible]
demi additionnés de 20 g de glucose par litre et de 10^{-6} ou 10^{-7} de A. I. A. [illegible] de coco ne saurait être attribuée aux substances du type auxine qu'il contient.

En conclusion : 1° Le lait de coco a des actions diverses suivant les conditions dans lesquelles on l'emploie.

[illegible] la multiplication du virus. En présence de glucose, il inhibe à la lumière la multiplication du virus : cette inhibition se retrouve à l'obscurité sauf quand on ajoute au milieu du A. I. A. : dans ce cas le lait de coco favorise la multiplication du virus. Ces actions jouent bien sur la multiplication du virus et non sur l'infection des cellules puisque les disques de feuilles sont inoculés 24 h avant d'être traités.

2° Le A. I. A. permet de mettre en évidence l'existence probable de deux fractions dans le lait de coco : une fraction [illegible] excitatrices de la multiplication du virus et ne se manifestant qu'à l'obscurité et en présence de A. I. A., l'autre ayant des propriétés inhibitrices se révélant surtout en absence de A. I. A. Ainsi l'auxine à des concen- [illegible] plication du virus. Des recherches sont entreprises pour déterminer [illegible] d'autres substances.

3° La lumière joue un rôle important dans la multiplication du virus non seulement parce qu'elle est un des éléments fondamentaux [illegible] En milieu glucosé il y a des différences importantes entre la teneur en [illegible] nissant les substances carbonées indispensables.

4° L'action du lait de coco se fait surtout sentir en présence de sels [illegible]

Enfin l'absence d'action directe importante du lait de coco sur la multi-

plication du virus en culture de tissus à la lumière et en présence de substances de croissance, affirmée par Hirth et Segretain, est confirmée.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1342.
([2]) *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 523.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des acides nucléiques, des acides adénosine-phosphoriques et de l'adénine sur des solutions de collagène A.* Note (*) de M[lle] **Suzanne Bazin** et M. **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Il nous a paru intéressant, dans le cadre de nos recherches, d'étudier l'action des acides nucléiques et de leurs dérivés sur des solutions de collagène A.

A. Matériel utilisé. — 1. *Collagène.* — Nous nous sommes servis, comme pour toutes (ou presque toutes) nos recherches antérieures, de solutions de collagène A (Nageotte, 1927). Nos solutions étaient limpides et âgées, au maximum, de quatre jours (quantité de collagène dissous d'après les dosages d'azote et d'hydroxyproline : environ 0,8 mg/ml).

2. *Acides nucléiques et dérivés : Acide ribonucléique* et *acide désoxyribonucléique* (DNR) (« *Nutritional Biochemicals Corporation* »); *Acide adénosine-triphosphorique* (ATP) ([1]) (Hoffmann-Laroche); *Acide adénosine-5-monophosphorique* (AMP) (Industrie biologique française); *Adénine* (Hoffmann-Laroche).

B. Technique expérimentale. — Sont ajoutées en volume égal à divers échantillons d'une solution de collagène A, des solutions des substances énumérées ci-dessus, solutions variables par leur pH et la quantité de substances dissoutes. Quand nous opérions dans une zone de pH comprise entre 1,5 et 4,3, nous avons ajusté dans un premier temps, à un même pH, la solution de collagène et les solutions d'acides ou d'adénine. Pour les pH compris entre 4,3 et 12, nous avons ajusté seulement le pH des solutions d'acides ou d'adénine (celui de la solution de collagène restant fixé à 4,3, qui est le pH normal de cette solution). Les modifications du pH du milieu, après mélange de deux solutions, ont été notées dans chaque cas. Comme nous le montrerons plus loin, toutes les substances étudiées se sont montrées capables de précipiter le collagène A. Pour chaque substance, nous avons déterminé, outre la zone de pH où se produit un précipité et le pH optimum de la précipitation, la dose précipitante limite et la dose précipitante optimum (c'est-à-dire celle qui conduit à la formation d'un précipité qui contient tout le collagène présent et la plus grande partie de la substance précipitante). La présence, dans le surnageant, du collagène était décelée par l'addition de ClNa (existe-t-il encore du collagène dissous,

le sel le précipite ; celle des acides nucléiques par la réaction de Bial, des acides adénosine-phosphoriques par la recherche du P après hydrolyse, de l'adénine par l'addition de NO_3Ag ammoniacal. Pour détecter la présence de la substance précipitante dans les précipités, nous avons fait subir à ceux-ci une hydrolyse à + 105° en présence de ClH 2N. Dans les hydrolysats, nous avons mis en évidence les acides nucléiques par la réaction de Bial et le dosage du phosphore, les acides adénosine-phosphoriques également par un dosage du phosphore.

Parallèlement aux expériences précédentes, nous nous sommes efforcés de mesurer la stabilité des combinaisons collagène-acides nucléiques. Pour cela, nous avons soumis des précipités obtenus à dose précipitante optimum et au pH optimum de précipitation, isolés par centrifugation puis lavés, à l'action de différents facteurs :

a. Chaleur. — Les précipités maintenus dans 2 ml d'eau amenée au pH optimum de précipitation sont chauffés 3 mn à différentes températures. On note la température de contraction ou de dissolution.

b. Cl_2Ca. — Les précipités sont repris par des solutions de Cl_2Ca de concentrations croissantes. On note la concentration qui entraîne une dissolution.

c. pH. — Les précipités sont repris par 2 ml d'eau amenée à différents pH (de part et d'autre de la zone de pH où se produit normalement une précipitation). Sont notés les pH où, cette fois encore, est observée une dissolution.

C. Résultats. — 1. Les acides nucléiques et leurs dérivés que nous avons utilisés se sont montrés capables de précipiter le collagène A. Mais, d'un corps à l'autre, comme le montre le tableau I, les faits recueillis ont été assez différents. Ajoutons que, dans un milieu de pH 4,3, adénine et AMP n'entraînent aucune précipitation et que celle-ci est très lente avec l'ATP (elle exige 3 h pour se produire, alors que les précipitations de l'ordre de celles que nous examinons ici ne demandent normalement pour apparaître que quelques minutes).

Tableau I.

Substance utilisée pour précipiter le collagène.	Dose limite précipitante.	Dose optimum précipitante.	Zone de pH où se produit un précipité.	pH optimum de précipitation.
Acide désoxyribonucléique	0,01 mg	0,10 mg	3 à 8	4,3
Acide ribonucléique	0,10 mg	0,25 mg	2 à 7,4	4,3
Acide adénosine triphosphorique	M/500	M/100	3,5 à 9	4,3
Acide adénosine monophosphorique	M/500	M/100	6 à 10	6,5
Adénine	M/500	M/100	6,7 à 10	7,1

2. Dans les précipités, nous avons trouvé des quantités relativement fortes d'acides nucléiques, beaucoup plus faibles d'acides adénosine-phosphoriques ; les liquides surnageants, par ailleurs, contenaient un excès

appréciable de substance précipitante quand avaient été mis en œuvre les acides adénosine-phosphoriques et l'adénine.

3. Les caractères propres à chaque précipité obtenu sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Substance précipitante.	Aspect du précipité.	Température de dissolution du précipité (°C).	Concentration de Cl_2Ca qui dissout le précipité (M).	Limites de pH au-delà desquelles se dissout le précipité.
Acide désoxyribonucléique........	Fibres longues agrégées	57	0,06	$\leqq 2$ $\geqq 12$
Acide ribonucléique..............	Fibres longues mal formées	57	0,06	$\leqq 2,5$ $\geqq 12$
Acide adénosine triphosphorique...	Fibres très courtes	52	0,03	$\leqq 3$ $\geqq 12$
Acide adénosine monophosphorique.	Fibres courtes mal formées	52	0,01	$\leqq 5$ $\geqq 12$
Adénine........................	Fibres courtes mal formées	52	0,05	$\leqq 5$ $\geqq 12$

Conclusions. — Adénine, AMP, substances de poids moléculaires peu élevés, précipitent le collagène A *in vitro* mais ils le font dans une zone de pH étroite qui ne comprend pas le pH normal de la solution de collagène. En outre, les fibrilles obtenues sont mal formées. La précipitation du même collagène par le ATP a lieu dans une zone large de pH mais elle se produit lentement. Par ailleurs, elle donne naissance à des fibrilles anormalement courtes [fait peut-être à rapprocher de ceux rapportés par Gross et ses collaborateurs (²)]. Les acides nucléiques et surtout le DRN précipitent le collagène A mieux que les corps précédents (précipitation dans une zone large de pH, obtention de belles fibrilles, faible reliquat d'acides dans le surnageant).

(*) Séance du 2 janvier 1957.

(¹) Nous avons utilisé, *aussitôt faites*, les solutions de ATP. Quand on essaie de doser la quantité de phosphore, libérée dans le milieu, 3 h après l'addition de ATP au collagène, on obtient des chiffres nuls ou tout à fait négligeables.

(²) J. GROSS, J. H. HIGHBERGER et F. O. SCHMITT, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 40, 1954, p. 679.

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Sur un effet protecteur de l'adrénostérone dans l'athérome expérimental à l'adrénaline.* Note de MM. **Cyrille Plotka**, **Robert Jequier** et **Léon Velluz**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La Δ^4-androstène 3.11.17-trione ou adrénostérone, isolée de la surrénale par Reichstein (1), est considérée comme l'un des termes probables du métabolisme des hormones corticosurrénales. La seule propriété de ce stéroïde mise en évidence à ce jour est une activité androgène, d'ailleurs faible (1), (2).

Au cours de recherches sur la prévention de l'athérome expérimental, nous avons constaté que l'adrénostérone s'oppose partiellement à l'apparition des athéromes aortiques provoqués, chez le Lapin, par injection d'adrénaline.

Les lésions athéromateuses produites par injection intraveineuse d'adrénaline ont été décrites pour la première fois par M. O. Josue (3) et M. Loeper (4). Depuis lors, divers auteurs (5), (6) les ont étudiées, en administrant l'adrénaline soit seule, soit de pair avec une addition de cholestérol dans la ration des animaux (5). Il existe, selon ces auteurs, des différences entre les lésions produites par l'adrénaline et celles obtenues par ingestion de cholestérol, en particulier le fait que l'artériopathie due à l'adrénaline débute par une sclérose puis une nécrose de la media tandis que l'athérome dû au cholestérol débute par une lésion de l'intima. A un stade plus avancé, cependant, apparaît aussi chez un certain nombre d'animaux recevant l'adrénaline, une prolifération concomitante de l'intima.

Nos expériences ont été conduites de la manière suivante. Quatre groupes de 10 lapins adultes — 20 mâles et 20 femelles pesant environ 2 kg et nourris normalement — ont reçu 50 µg par kilogramme d'adrénaline, en solution saline physiologique, par voie veineuse, chaque jour sauf le samedi et le dimanche, pendant deux semaines. Quelques animaux sont morts après la première ou la seconde injection d'adrénaline, par suite d'une sensibilité plus élevée à cette hormone.

Un groupe de lapins de chaque sexe n'a reçu que l'adrénaline et a servi de témoin. Le second groupe a reçu, en outre, une injection sous-cutanée de 5 mg par kilogramme d'adrénostérone en suspension aqueuse, les mêmes jours que l'adrénaline.

Les animaux furent sacrifiés à la fin de la deuxième semaine, le cœur et l'aorte thoracique et abdominale prélevés et incisés pour un examen minutieux. Les athéromes étaient localisés à l'aorte thoracique, surtout dans la région de la crosse aortique. On a noté, en outre, dans un assez grand nombre de cas, une péricardite, chez les animaux atteints. Il est à

remarquer que, de même qu'en pathologie humaine et que dans l'athérome expérimental obtenu par d'autres moyens, en particulier par ingestion de cholestérol, les mâles sont plus sensibles que les femelles à l'artériopathie adrénalinique.

Mais si quelques animaux ayant reçu l'adrénostérone présentaient des lésions athéromateuses, la plupart en étaient totalement indemnes, comme le montre le tableau ci-dessous :

	Mâles.		Femelles.	
	Nombre d'animaux ayant survécu à l'injection d'adrénaline.	Nombre d'animaux atteints d'athérome.	Nombre d'animaux ayant survécu à l'injection d'adrénaline.	Nombre d'animaux atteints d'athérome.
Témoins	10	10	6	3
Animaux traités à l'adrénostérone	7	2	8	1

Un tel résultat suggère de nouvelles recherches, afin de vérifier s'il peut être étendu à d'autres athéromes expérimentaux, notamment à l'athérome au cholestérol. Il permet déjà, néanmoins, d'entrevoir une propriété nouvelle de l'un des stéroïdes extraits de la corticosurrénale.

(1) T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 223.

(2) J. Cheymol, F. Caridroit et R. Henry, *VIIIe Congrès de Chimie biologique*, Paris, 1948, p. 192.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 55, 1903, p. 1374.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 55, 1903, p. 1453.

(5) K. F. Benitz, *Arch. exp. Path. Pharmakol.*, 223, 1954, p. 420.

(6) B. Friedman, Y. T. Oester et O. F. Davis, *Arch. int. pharmacodyn.*, 102, 1955, p. 226.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1957

(*suite*).

Mémoire de la Société royale des sciences de Liège. T. XII, fasc. 1-2, 1952 : *Suggestions for new photoelectric observations of the zodiacal light and the counterglow*, by POL SWINGS; 1 fasc. 25 cm.

Id. 4e série. T. III, 1938 : *Considérations relatives à la distribution des conditions physiques au sein des atmosphères stellaires*, par POL SWINGS; T. XIII, fasc. 1-2 : *Radiations cométaires inexpliquées*, par POL SWINGS; T. XV, fascicule unique : *Introduction*, par POL SWINGS; 3 fasc. 25 cm.

Extraits des *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (classe des Sciences), n° 2, 1934 : *Sur les atmosphères stellaires contenant ou non de l'oxygène*, par POL SWINGS et *Sur l'absence des bandes d'hydrogène moléculaire dans le spectre des taches solaires*, par POL SWINGS; n° 12, 1936 : *Remarques concernant la formation des couches nébulaires émettrices dans les étoiles* Be, par POL SWINGS et M. DÉSIRANT ; n° 3, 1937 : *Notes sur les magnitudes absolues des étoiles* Be *et* B, par POL SWINCS et A. GATHOYE; n°s 8-9-10, 1937 : *Remarques concernant les couches émettrices des étoiles chaudes à raies d'émission*, par POL SWINGS et D. CRESPIN; 5 fasc. 25 cm.

Extraits de *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*; Vol. 89, 1929 : *A contributions to the study of β Canis majoris*, by OTTO SRUVE, POL SWINGS. Vol. 96, n° 9, 1936 : *The profile of the absorption lines in rotating stars, taking into account the variation of ionization due to centrifugal force*, by POL SWINGS, S. CHANDRASEKHAR; Vol. 97, n° 1, 1936 : *On the distribution of the absorbing atoms in the reversing layers of stars and the formation of blended absorptions lines*, by POL SWINGS, A. CHANDRASEKHAR; Vol. 97, n° 3, 1937 : *A note on molecular absorption in interstellar space*, by POL SWINGS. Edinburgh, Scotland by Neill and C° Ltd; 4 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *Ciel et terre*, n° 3, 1937 : *L'absorption interstellaire*, par POL SWINGS ; n° 5, 1939 : *Les raies ou bandes d'absorption interstellaire non encore identifiées et leurs rapports avec l'optique des corps solides aux très basses températures*, par POL SWINGS; n°s 10-11-12, 1947 : *Le premier demi-siècle de l'Observatoire Yerkes*, par POL SWINGS; n°s 1-2, 1948 : *La physicochimie des Comètes*, par POL SWINGS. Bruxelles, L'Avenir; 4 fasc. 24 cm.

Extrait des *Annales d'astrophysique*, 1938 : *Les constituants physiques de l'espace interstellaire*, par POL SWINGS; T. XI, fasc. 4, 1948 : *Anomalies in the earliest spectral types*, by POL SWINGS ; T. XIII, fasc. 2, 1950 : *Le spectre de l'étoile supergéante* ι Puppis de classec A2 cp, par POL SWINGS; T. XIII, fasc. 2, 1950 : *The Shell spectrum of* BD-14° 1971 (PGC 1985) *in* 1947, by POL SWINGS; T. XV, fasc. 1, 1952 : *Hydrates de gaz dans les noyaux cométaires et les grains interstellaires*, par A. H. DELSEMME et POL SWINGS; T. XV, fasc. 3, 1952 : *Les spectres de treize nébuleuses planétaires et de leurs noyaux*, par POL SWINGS et J. W. SWENSSON; T. XVI, fasc. 2, 1953 : *Carbon stars, cormets and combustion phenomena*, by B. ROSEN, POL SWINGS; T. XVI, fasc. 4, 1953 : *Le rôle des poussières dans*

les atmosphères des étoiles froides, par POL SWINGS; T. XVI, fasc. 5, 1953 : *Nouvelles correspondances entre les spectres des comètes et des étoiles* N, par POL SWINGS; 9 fasc. 27,5 cm.

Extraits de *Scientia*, 4ᵉ série, 1939 : *Une grande énigme de la spectroscopie astronomique : le spectre de raies d'émission de la couronne solaire*, par POL SWINGS; 6ᵉ série, 1948 : *Réflexions au sujet de l'astrophysique moléculaire*, par POL SWINGS; 6ᵉ série, 1950 : *Aérophysique et Astrophysique*, par POL SWINGS. Paris, Presses Universitaires de France; 3 fasc. 24 cm.

Extraits de *Publications of the astronomical Society of the Pacific*. Vol. 52, nº 306, 1940 : *New emission lines in mira ceti*, by POL SWINGS ; nº 307, 1940 : *The spectrum of* μ *centauri*, by POL SWINGS; nº 309, 1940 : *A note on stars with nebulous absorption lines*, by POL SWINGS, OTTO STRUVE; nº 310, 1940 : *The spectrum of* ρ *cygni in the region* λ 3000-λ 3300, by POL SWINGS, OTTO STRUVE; Vol. 53, nº 314, 1941 : *On the emission lines in the spectrum of* BD + 20° 2465, by POL SWINGS, OTTO STRUVE ; Vol. 54, nº 319, 1942 : *Spectra of Comets*, by POL SWINGS; nº 321, 1942 : *Molecules : their role in astronomy*, by POL SWINGS; Vol. 55, nº 327, 1943 : *Forbidden lines of ionized nickel in the spectra of bright-lines stars*, by POL SWINGS; Vol. 56, nº 329, 1944 : *Suggestions for infrared observations of the solar Corona*, by POL SWINGS; nº 333, 1944 : *Possibilities of astronomical spectroscopy in the infrared : The infrared spectrum of* ρ *Cygni-Forbidden lines of* Cr II, Ni II *and* Fe II, by POL SWINGS; Vol. 57, nº 336, 1945 : *The line spectrum of the solar Corona*, by POL SWINGS; Nº 334, 1945 : *The evaporographic method of infrared photography*, by POL SWINGS; 12 fasc. 23 cm.

Extraits de *Astronomical Society of the Pacific*, nº 175, 1943 : *Fluorescence in astronomy*, by POL SWINGS; Nº 273, 1952 : *Astrophysics*, 1951, by POL SWINGS; Nº 286, 1953 : *Astrophysics and Industry*, by POL SWINGS. San Francisco, Mount Wilson Observatory ; 3 fasc. 17 cm.

Extraits de la *Revue universelle des mines*, 9ᵉ série. T. II, nº 6, 1946 : *Astrophysique et Industrie*, par POL SWINGS ; T. III, nº 5, 1947 : *La bataille des laboratoires*, par POL SWINGS et L. DE MERRE; T. III, nº 8, 1947 : *L'apport de l'ingénieur à la victoire*, par POL SWINGS ; T. III, nº 9, 1947 : *Quelques commentaires sur les sources lumineuses d'avenir en spectrochimie*, par POL SWINGS ; T. VI, nº 3, 1950 : *Exposé des travaux de l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège*, par POL SWINGS. Liège, H. Vaillant-Carmanne; 5 fasc. 30 cm.

Extraits de *The astrophysical Journal*. Vol. LXXV, nº 3, 1932 : *On the interpretation of the emission lines in stars of early spectral class*, by OTTO STRUVE, POL SWINGS. Vol. LXXVI, nº 1, 1932 : *Minor contributions and notes*, by J. E. MACK, POL SWINGS, OTTO STRUVE. Vol. LXXXIII, nº 2, 1936 : *A search for the bands of boron compounds in stellar spectra*, by POL SWINGS. Vol. LXXXIII, nº 3, 1936 : *A note on the formation of stellar absorption lines*, by POL SWINGS, OTTO STRUVE. Vol. LXXXVI, nº 4, 1937 : *Considerations regarding interstellar molecules*, by POL SWINGS, L. ROSENFELD. Vol. LXXXVIII, nº 2, 1938 : *On the intensity distribution in the bands of cometary spectra*, by POL SWINGS, M. NICOLET. Vol. LXXXVIII, nº 4, 1938 : *On the integration of the equation of radiative transfer*, by POL SWINGS, L. DOR. Vol. LXXXVIII, nº 5, 1938 : F_e III *lines in stellar spectra*, by POL SWINGS, B. EDLEN. Vol. XC, nº 3, 1939 : *New identifications of* F_eIII *in the spectra of early B stars*, by POL SWINGS, B. EDLEN, J. GRANDJEAN. Vol. XCI, nº 5, 1940 : *Spectrographic observations of peculiar stars*, by POL SWINGS, OTTO STRUVE. Vol. XCII, nº 2, 1940 : *The spectrum of* NGC 6543 *and its nucleus*, by POL SWINGS. *The nebular spectra of two slow novæ* DQ *Herculis and* RT *Serpentis*, by POL SWINGS, OTTO STRUVE. *The spectrum of the companion of a Scorpii*, by OTTO STRUVE, POL SWINGS. Vol. XCIII, nº 2, 1941 : *The spectrum of the night sky*, by C. T. ELVEY, POL SWINGS, WALTER LINKE. *The spectra of two peculiar stars* MWC 17 *and* CD — 27° 11944, by POL SWINGS, OTTO STRUVE. *The evolution*

of a peculiar stellar spectrum Z Andromedæ, by Pol Swings, Otto Struve. Vol. XCIII, n° 3, 1941 : *The spectrum of the Shell of Pleione*, by Otto Struve, Pol Swings. *The emission lines in the spectra of* B 1985 *and wy geminorum*, by Pol Swings, Otto Struve. Vol. XCIV, n° 2, 1941 : *Spectrographic observations of peculiar stars*. II, by Pol Swings, Otto Struve. *The spectrum of comet Cunningham* 1940_c, by Pol Swings, C. T. Elvey, H. W. Babcok. *Investigations of typical stellar spectra with high dispersion*. I. *Table of lines in a Cygni*, by Otto Struve, Pol Swings. Vol. XCV, n° 1, 1942 : *The spectra of Wolf Rayet stars and related objects*, by Pol Swings. *Spectrographic observations of peculiar stars*. III, by Pol Swings, Otto Struve. *Remarks on the spectra of comets* 1941_c (*Paraskevopoulos-De Kock*) *and* 1941_a (Van Gent), by C. T. Elvey, Pol Swings, H. W. Babcok. Vol. XCV, n° 3, 1942 : *Term analysis of the third spectrum of Iron* (F_e III), by B. Edlen, Pol Swings, Vol. XCVI, n° 1, 1942 : *The spectrum of comet* 1942_a (Whipple), by D. M. Popper, Pol Swings. Vol. XCVI, n° 2, 1942 : *Spectrographic observations of peculiar stars*. IV, by Pol Swings, Otto Struve. *Continuous emission in the spectra of gaseous nebulæ*, by Pol Swings, Otto Struve. Vol. XCVI, n° 3, 1942 : *Spectrographic observations of Nova Herculis* (1934) *and Nova Serpentis* (1909) *with identifications of* (F_eV) *and* (F_e III) *in Nova Pictoris* (1925), by Pol Swings, Otto Struve. *The interpretation of the spectrum of* HD 190073, by Otto Struve, Pol Swings. Vol. XCVII, n° 2, 1943 : *Spectrographic observations of peculiar stars*. V, by Pol Swings, Otto Struve. Vol. XCVII, n° 3, 1943 : *The spectrum of Pleione*, by Otto Struve, Pol Swings. Vol. XCVIII, n° 1, 1943 : *Spectrographic observations of peculiar stars*. VI, by Pol Swings, Otto Struve. *Recent progress in astrophysics*, by Pol Swings. Vol. XCVIII, n° 3, 1943 : *The spectrum of* a^2 *Canum venaticorum*, by Otto Struve, Pol Swings. Vol. XCIV, n° 1, 1944 : *Astrophysical research in France in* 1940-1942, by Pol Swings. *Solar research in Belgium during* 1942, by Pol Swings. Vol. C, 1944 : *Doubly ionized rare earths in* a_2 *Canum venaticorum*, by Pol Swings. Vol. CI, 1945 : *Comparative study of the red and violet systems of cyanogenbands*, by Arthur S. King, Pol Swings. *A strong infrared radiation from molecular nitrogen in the night sky*, by Joel Stebbins, A. E. Whitford, Pol Swings. Vol. CII, 1945 : *Identification of the post-maximum lines in the spectrum of nova* (*RS*) *Ophinchi*, by A. H. Joy, Pol Swings. Vol. CV, 1947 : *The relative intensities of the coronal and other forbidden lines*, by I. S. Bowen, Pol Swings. Vol. CVIII, n° 3, 1948 : *Polyatomic molecules in late-type stars*, by Pol Swings, A. Mc Kellar. Vol. CIX, n° 2, 1949 : *Comparison of the* Na *and* N_2^+ *Flashes at Twilight and Dawn*, by Pol Swings, M. Nicolet. Vol. CX, n° 3, 1949 : *The spectrum of Nova* DQ *Herculis* (1934) *in* 1947 *and* 1949, by Pol Swings, P. D. Jose. Vol. CXI, n° 1, 1950 : *The spectrum of comet* 1948 I, by P. D. Jose, Pol Swings. Vol. CXI, n° 3, 1950 : *The spectrum of comet Bester* (1947 K), by Pol Swings, Thornton Page. *The spectra of the Wolf-Rayet stars in the region* λλ 6500-8800, by Pol Swings, P. D. Jose. Vol. CXV, n° 1, 1952 : *The spectra of comets* 1950 *b* (*Minkowski*) *and* 1951 *a* (*Pajdusakova*), by Pol Swings, Thornton Page. Vol. CXVI, n° 1, 1952 : *The spectrum of Nova* DQ *Herculis* (1934) *in* 1950, by Pol Swings, P. D. Jose; 50 fasc. 24 cm.

(*A suivre*).